

THÈSE
DE
DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES
PRÉSENTÉE A LA
FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS
PAR
YVES LOUIS PASCAL
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TRANSFORMATIONS
CATALYTIQUES DE GLYCOLS- α FURANNIQUES ET
BENZÉNIQUES, SUR CUIVRE ET PALLADIUM.

SOUTENUE LE 10 NOVEMBRE 1967 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. WIEMANN,
NORMANT,
MAITTE.

PRÉSIDENT.

} EXAMINATEURS.

THÈSE

DE

DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PAR

YVES LOUIS PASCAL

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TRANSFORMATIONS
CATALYTIQUES DE GLYCOLS- α FURANNIQUES ET
BENZÉNIQUES, SUR CUIVRE ET PALLADIUM.

SOUTENUE LE 10 NOVEMBRE 1967 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. WIEMANN,	PRÉSIDENT.
NORMANT,	} EXAMINATEURS.
MAITTE.	

Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41549028_0039

MÉMOIRES-THÈSES

LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE STRUCTURALE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS
9, quai Saint-Bernard, Bât. F — Paris V^e

TRANSFORMATIONS SUR CUIVRE RÉDUIT DE VINYL-FURYL-GLYCOL ET DE VINYL-PHÉNYL-GLYCOL

Par

YVES - LOUIS PASCAL (*)

RÉSUMÉ

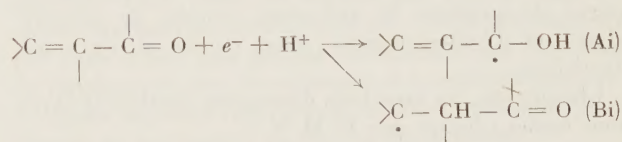
Sur un catalyseur à base de cuivre réduit, des vapeurs de glycols $\text{Ar} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ($\text{Ar} = \text{phényl-}$ ou (furyl-2-)) se transforment en cétoles $\text{Ar} - \text{CHOH} - \text{CO} - \text{Et}$ et $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CHOH} - \text{Et}$, en dicétone $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CO} - \text{Et}$, en cétone $\text{Ar} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{Et}$, à une température comprise entre 150° et 400° , sous une pression de 15 mm de Hg. Différents facteurs et différentes techniques sont étudiés. La méthode permet un accès commode à des dérivés furanniques difficiles à obtenir autrement.

ABSTRACT

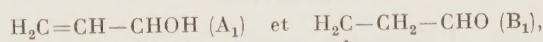
The vapors of the $\text{Ar} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ($\text{Ar} = \text{phenyl-}$ or (2-furyl-)) glycols are transformed on a copper catalyst at temperature between 150° and 400° and a 15 mm Hg pressure into the $\text{Ar} - \text{CHOH} - \text{CO} - \text{Et}$ and $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CHOH} - \text{Et}$ ketols, into the $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CO} - \text{Et}$ diketone and into the $\text{Ar} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{Et}$ ketone. Several parameters and various techniques are studied. This method provides an easy synthetic route to furan derivatives which are difficult to obtain through another way.

I. — Synthèse des glycols

Le (furyl-2)-1 butène-3 diol-1,2 (I) et le phényl-1 butène-3 diol-1,2 (II) ont déjà été obtenus (1, 2) par réduction d'un mélange d'acroléine et de furfural ou de benzaldéhyde par un métal en présence d'acide. Selon le mécanisme établi pour cette réduction (3), chaque produit carbonylé $\alpha\text{-}\beta$ insaturé fixe un proton provenant du milieu et un électron cédé par le métal pour donner deux radicaux adsorbés Ai et Bi



A l'acroléine correspondent :



(*) Cet article fait partie de la thèse de doctorat ès Sciences Physiques de M. Y.-L. PASCAL, soutenue le 40 novembre 1967 à Paris.
N° d'enregistrement au C. N. R. S. : AO 1827.

au furfural correspondent :



Le benzaldéhyde ne peut donner que le radical du type A : $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HOH(A}_3\text{)}$.

Ces radicaux adsorbés peuvent fixer des atomes d'hydrogène adsorbés conduisant aux produits de réduction simple du composé carbonylé α - β -éthylénique initial ; ils peuvent aussi se souder pour donner des produits de réduction condensatrice $\text{Ai} - \text{Aj}$, $\text{Bi} - \text{Bj}$, $\text{Ai} - \text{Bj}$ (i pouvant ou non être identique à j). De nombreux facteurs interviennent dans l'adsorption et la réactivité des radicaux (4) = potentiel d'oxydo-réduction du métal réducteur, état de sa surface, température et nature du milieu réactionnel, encombrement stérique des radicaux adsorbés, polarisation et polarisabilité de la molécule de produit carbonylé...

Pour améliorer le rendement en glycol, il faut opérer dans des conditions favorisant la soudure $\text{Ai} - \text{Aj}$. Il faut d'abord utiliser un métal réducteur à potentiel d'oxydo-réduction bas, mais cependant suffisant, tel que le zinc (2, 3, 4). Nous avons montré d'autre part que l'élévation de température du milieu est favorable aussi (5), probablement en augmentant la désorption des radicaux B, diminuant la probabilité des soudures $\text{Bi} - \text{Bj}$ et $\text{Bi} - \text{Aj}$. En même temps les réactivités, les vitesses d'adsorption et de désorption des radicaux A et de désorption des molécules AiAj sont augmentées. La réaction globale est ainsi accélérée et devient plus spécifique en la formation de glycols provenant des soudures $\text{Ai} - \text{Aj}$. Le rendement en glycol mixte (I) est en effet de 30 p. 100 à -10°C (dont 10 p. 100 d'impureté très difficile à séparer par distillation, provenant sans doute de soudure $\text{A} - \text{B}$) après une durée de réduction de 8 heures, de 50 p. 100 à la température ambiante après 6 heures et de 60 p. 100 à 60°C après 3 heures. Dans ce dernier cas, le glycol n'est pas souillé d'impureté (chromatographie en phase gazeuse). Les autres produits recueillis dans cette réduction sont ceux de réduction simple, du divinylglycol et des résines. A 60°C , on obtient 50 p. 100 de glycol (II), accompagné de produits de réduction simple, de divinylglycol, et d'hydrobenzoïne ; dans ce cas, il n'y a pas de résines.

Chaque fois, les quantités d'isomères érythro et thréo sont égales (dosage par R. M. N.).

II. — Transformation catalytique des glycols

Le traitement de différents glycols α -éthyléniques et α' -éthyléniques sur cuivre à 300°C (6) ou sur cuivre déposé sur thorine à température plus basse (7) a mis en évidence la formation de dicétone- α saturée et de

cétols monoéthyléniques intermédiaires. Le vinyl-phénylglycol en particulier donne après passage sur cuivre plusieurs produits dont les deux cétons PhCHOHCOEt et PhCOCHOEt (8). Ces composés — cétons et dicétones — ont aussi été obtenus à partir des glycols distillés à basse pression sur du nickel de Raney (9).

Nous avons entrepris une étude plus systématique de la transformation des glycols α -éthyléniques α' -aromatiques, analogues au vinyl-phényl-glycol, en l'étendant au cas où la partie aromatique est un hétérocycle — le cycle furannique pour la présente publication — afin d'obtenir des composés intéressants dont l'obtention est difficile par d'autres méthodes.

Nous avons trouvé que le passage de la vapeur d'un glycol $\text{Ar} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ($\text{Ar} = \text{Ph}$ ou (furyl-2)-) sur du cuivre réduit seul ou déposé sur un support d'oxyde stable, à la pression de 15 mm de mercure, à une température comprise entre 150°C et 400°C , donne — avec des rendements variant avec les conditions opératoires — des produits de craquage, de déshydratation, les cétones ArCH_2COEt et ArCOC_3H_7 , la dicétone- α ArCOCOEt , les cétons ArCHOHCOEt et ArCOCHOEt , le reste étant du glycol non transformé. Les pertes par résinification sont minimes, sauf pour les plus hautes températures.

III. — Action de la nature du catalyseur

a) **Cuivre réduit.** — Le cuivre réduit de l'oxyde cuivrique par l'hydrogène à 250°C est peu actif à toutes températures et s'empoisonne vite. Le cuivre obtenu par traitement de formiate de cuivre par l'hydrogène à 250°C est beaucoup plus actif, mais s'empoisonne encore très vite comme le montre l'analyse du mélange sortant du réacteur à différents moments, et de plus, il ne peut être régénéré.

Par exemple, sur 100 g de formiate de cuivre tétrahydraté (correspondant à 23,2 g de cuivre) réduit on fait passer 49,5 g de vapeur de vinyl-furyl-glycol (I) à 200° sous une pression de 15 mm de mercure en 1 h 30. Les composés récupérés à la sortie du réacteur sont constitués par 3 p. 100 de produits de craquage, 1,2 p. 100 de produits de déshydratation déjà connus (2), 6 p. 100 de (furyl-2)-1 butanone-2 (III), 16,6 p. 100 de (furyl-2)-1 butanedione-1,2 (IV), 12,2 p. 100 de (furyl-2)-1 butanol-1 one -2 (V), 4,8 p. 100 de (furyl-2)-1 butanone-1 ol-2 (VI). Ce résultat n'est pas reproductible de façon acceptable et dépend de la quantité de glycol utilisé, de la forme et du remplissage du tube à catalyse. En effet, la décomposition du formiate et la réduction de l'oxyde de cuivre formé par l'hydrogène créent des agglomérats, des canaux dans la masse du cuivre obtenu, non reproductibles, et qui doivent influencer sur l'aire utile du catalyseur. D'autre part, le métal réutilisé sans traitement, ou après chauffage dans de l'hydrogène,

ou après nettoyage par de l'air à chaud suivi de réduction par l'hydrogène, se montre peu efficace, donnant des rendements de 1 p. 100 en cétone III, et de 4 à 5 p. 100 au total en dicétone et cétoles.

b) Cuivre déposé sur support. — Le cuivre réduit déposé sur support apparaît plus actif, moins sensible à l'empoisonnement et donne des résultats reproductibles, ce qui permet une étude commode des conditions optima, particulièrement en ce qui concerne le cuivre déposé sur oxyde de chrome. Nous avons utilisé comme support des oxydes préparés à partir des hydroxydes précipités par action d'ammoniaque sur une solution concentrée des nitrates correspondants. Les hydroxydes ont été lavés soigneusement sur filtre, puis par lent passage d'eau pendant 15 jours dans des flacons-laveurs où ils étaient immergés. Ils ont été desséchés 12 heures à 110° C et conservés au sec. Ces supports ont été imprégnés par un volume déterminé d'une solution saturée de carbonate cuivrique dans l'ammoniaque RP à 20 p. 100 (contenant 3,34 g de cuivre pour 100 cm³), puis ont été séchés 12 heures à 110°. Le catalyseur est alors traité 2 heures à 450° dans le tube réacteur par de l'azote, puis 2 heures à 250° par de l'hydrogène. La température est amenée à 200°, l'hydrogène ôté sous vide et remplacé par de l'azote. La pression est abaissée à 15 mm de mercure et la vapeur surchauffée du glycol (vaporisé dans un ballon chauffé avec un bain d'alliage de Wood fondu dont la température permet d'agir sur la vitesse d'injection de la vapeur de glycol) est envoyée à débit constant. Le poids de glycol utilisé est obtenu par pesée du ballon de vaporisation avant et après l'expérience. Toutes les expériences suivantes correspondent à l'utilisation de 50 g de glycol.

Le tableau I (donnant les proportions pondérales) résume quelques résultats obtenus avec le vinyl-phényl-

glycol (II). Chaque fois, 25 g de support imprégnés par 100 cm³ de solution cuivrique ammoniacale (couvrant juste le solide), séchés 12 heures à l'étuve, de nouveau imprégnés par 100 cm³ de solution cuivrique et séchés à nouveau 12 heures ont été utilisés. En effet l'imprégnation en deux fois conduit à de meilleurs résultats que celle faite en une fois par 200 cm³ de solution cuivrique. La durée de contact du glycol a été de 20 minutes environ chaque fois pour un débit de 50 g de glycol en 1 h 30 environ. La grosseur apparente des grains du catalyseur n'influe pas sensiblement sur le résultat. Il est commode pour le remplissage des tubes d'utiliser par broyage grossier avec une spatule des agglomérats ne dépassant pas 2 ou 3 mm.

Remarques. — Nous avons vérifié que les supports seuls traités dans les mêmes conditions, sont sans influence sur le glycol à 200° (sauf Fe₂O₃ qui conduit à 6,9 p. 100 de craquage — déterminé par la quantité de benzaldéhyde formé — par suite de la réduction partielle de cet oxyde).

Chaque fois, il apparaît des traces de phényl-1 butane et de phényl-1 butène-1 repérables par chromatographie en phase vapeur mais ne dépassant pas 0,5 p. 100 au total sauf pour le cas de l'alumine où il y en a 1,8 p. 100.

L'oxyde de chrome apparaît comme le meilleur support, et aussi comme celui qui donne les résultats les plus reproductibles et s'empoisonne le moins vite. La solution cuivrique ammoniacale redissout partiellement cet oxyde ce qui permet un mélange intime du support avec l'oxyde cuivrique au cours de l'évaporation de l'ammoniaque à l'étuve. Ce mélange est mieux réalisé par évaporation à 110° que par évaporation à froid et sous vide (voir tableau III). Le catalyseur peut être utilisé plusieurs fois sans perte importante d'activité, à condition de subir chaque fois le même prétraitement.

Les quantités des deux cétoles sont toujours dans un rapport proche de celui de leur mélange à l'équilibre (10). Comme cet équilibre est facilement réalisé par transposition cétole (10, 11), on peut se demander si les concentrations relatives des deux cétoles sont liées au mécanisme d'isomérisation sur le cuivre. Par contre, un équilibre aussi labile ne semble pas exister pour les cétoles furanniques correspondants, vraisemblablement par suite d'une plus grande stabilisation par chélation de l'hydroxyde avec le carbonyle et le cycle furannique. L'emploi du vinyl-furyl-glycol est alors préférable pour l'étude du rendement en chacun des isomères.

IV. — Influence de la température

Le tableau II et la figure 1 donnent les résultats d'expériences conduites à partir d'environ 50 g de vinyl-furyl-glycol traités par un catalyseur formé à partir de 25 g d'oxyde de chrome imprégné en deux fois de 200 cm³ au total de solution cuivrique ammo-

TABLEAU I

Rendement p. 100 Cr ₂ O ₃	Cra- quage	Cétones		Dicé- tone IX	Cétoles	
		VII	VIII		X	XI
Cr ₂ O ₃ . . .	2,8	14,5	1,5	18,5	24	24,3
Cr ₂ O ₃ commer- cial. . . .	5,5	14	4	8,6	12,6	14,8
MgO	1,6	8,3	0,8	11,5	24,7	26,6
Al ₂ O ₃ . . .	2,2	7,1	2	22,1	20,1	18
Ponce RP lavée aux acides .	0,5	20,3	1,7	15,6	20,7	21,2
Fe ₂ O ₃	2	8,2	2,8	13	21,8	18

VII = Ph CH₂COEt IX = Ph COCOEt X = Ph CHOHC(O)Et
VIII = Ph COC₃H₇ IX = Ph COCHOEt

niacale (contenant 6,68 g de cuivre). Le mode opératoire est le même que précédemment : seule varie la température t de passage du glycol. Le support n'agit pas sur le glycol à 200°.

TABLEAU II

Rendement p. 100 $t^{\circ} = C$	Craquage	Déshydratation	Cétone III	Dicétone IV	Cétols	
					V	VI
160	0,6	0,4	7,4	25	15	22
200	0,6	2	9	27,2	14	14,4
250	3,3	6,1	9	25,2	6,1	10,2
300	5	1,6 (10)	5,4	13,3	3,3	4,3
350	8,7	3,8 (12)	4,9	12	3,2	3,8

III = $(C_4H_3O)CH_2COEt$, IV = $(C_4H_3O)COCOEt$,
V = $(C_4H_3O)CHOHCOEt$, VI = $(C_4H_3O)COCHOHEt$

Les nombres figurant entre parenthèses tiennent compte des résidus de distillation renfermant probablement les produits de déshydratation peu stables.

Des résultats analogues ont été trouvés dans les mêmes conditions pour le vinyl-phényl-glycol (tableau II bis et fig. 1 bis).

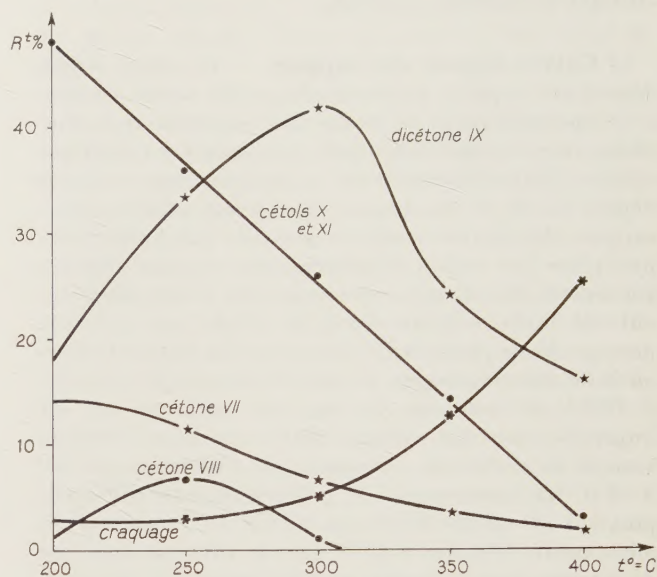


FIG. 1 bis.

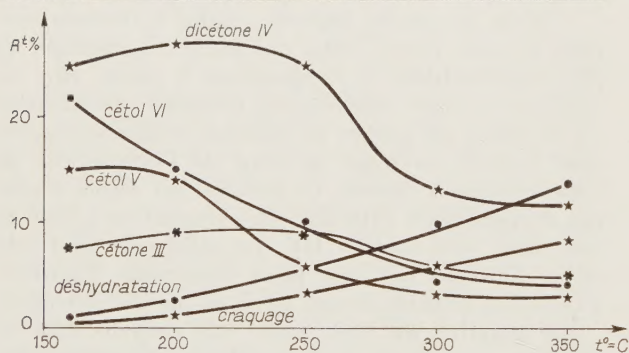


FIG. 1.

TABLEAU II bis

Rendement p. 100 $t^{\circ} = c$	Craquage	Cétones		Dicétone IX	Cétols X+XI
		VII	VIII		
200	2,8	14,5	1,5	18,5	48,3
250	3,1	11,9	6,7	33,9	35,8
300	6,1	6,4	0,8	41,5	25,8
350	12,4	4	0	24	16
400	25,8 (27,9)	1,6	0	15,4	2,8

A 400°, on obtient encore 2,1 p. 100 d'alcool benzyle qui ont été ajoutés aux produits de craquage, essentiellement le benzaldéhyde (nombre entre parenthèses).

V. — Influence de la composition du catalyseur

Le support d'oxyde de chrome (25 g) est imprégné de n cm³ de solution cuivrique ammoniacale (contenant 3,34 g de cuivre pour 100 cm³) ; l'évaporation a lieu

TABLEAU III

Rendement p. 100 n_{cm^3}	Déshydratation	Cétone III	Dicétone IV	Cétols	
				V	VI
100 (*)	3,4	3,4	3,8	12	1
0	3,2	0	0	0	0
100	3,5	6	14	6,5	2
150	2,6	6,2	24,4	13,2	11,2
200 (2 × 100) (**)	2	9	27,2	14	14,4
250 (2 × 125) (**)	2,8	9,1	25,8	18	20
300 (3 × 100) (**)	0,9	7,8	18,2	20	23,2
400 (4 × 100) (**)	0,5	6,2	18,6	20,7	21,4

(*) Évaporation sous vide, à froid, de la solution cuivrique ammoniacale.

(**) Les nombres entre parenthèses donnent le nombre d'imprégnations du support, chacune suivie de dessiccation à l'étuve 12 heures à 110°, et le volume n de solution utilisé à chaque imprégnation.

à l'étuve à 110°, ou sous vide à froid, selon le cas. Le prétraitement et la conduite de la réaction sont faits comme précédemment : la température de réaction est de 200°. Les résultats sont résumés dans le tableau III et la figure 3 correspondant au vinyl-furyl-glycol.

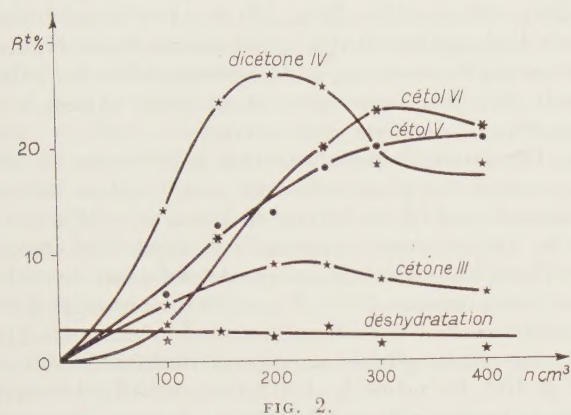


FIG. 2.

Chaque fois que le catalyseur est peu actif, la proportion relative du céton V augmente (lignes 2 et 5).

VI. — Influence de la masse de catalyseur

On utilise une fraction connue du catalyseur correspondant à 25 g d'oxyde de chrome imprégnés en deux fois par $2 \times 100 \text{ cm}^3$ de solution cuivrique ammoniacale et deux dessiccations à 110°. Le prétraitement et la réaction sont conduits comme précédemment ; la réaction a lieu à 200°. Les résultats sont consignés dans le tableau IV et la figure 3 où sont donnés les rendements en fonction de la masse initiale d'oxyde de chrome, le glycol utilisé étant le vinyl-furyl-glycol.

TABLEAU IV

Rendement p. 100 Masse de Cr_2O_3 en g	Déshydratation	Cétone III	Dicétone IV	Cétols	
				V	VI
0	0	0	0	0	0
6,25	0	3,6	11,7	12,1	12,2
12,5	0,5	6	17,1	16,2	20,4
25	2	9	27,2	14	14,4

VII. — Distillation de glycol sur du cuivre réduit

40 g de vinyl-phényl-glycol sont mélangés avec $n' \text{ cm}^3$ de solution cuivrique ammoniacale, distillés lentement sous une pression de 15 mm de mercure,

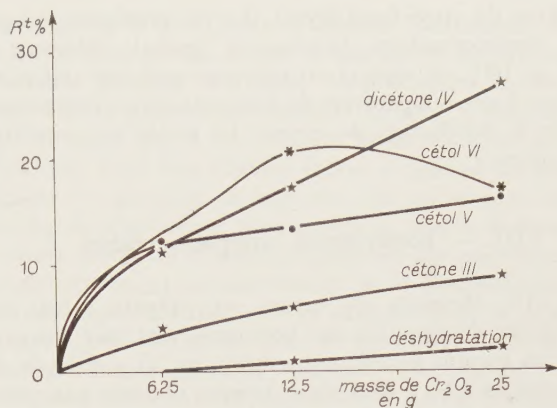


FIG. 3.

avec reflux, en chauffant le mélange avec un bain d'alliage de Wod maintenu à 180°. Des prélèvements faits à différents moments de la distillation ont des compositions sensiblement égales (dosage par chromatographie en phase gazeuse). Le résidu final restant dans le ballon est constitué de cuivre rouge. Le mélange résultant est distillé avec une colonne à bande tournante et analysé. Les résultats sont donnés dans le tableau V et la figure 4.

TABLEAU V

Rendement p. 100 $n' \text{ cm}^3$	Craquage	Cétones		Dicétone IX	Cétols X + XI
		VII	VIII		
10	2,7	4,3	0	8,2	29,4
20	1,1	6,9	0	21,5	40,6
40	3,1	7,3	0	14,7	32,8
60	0,4	3	0	8,5	14,9

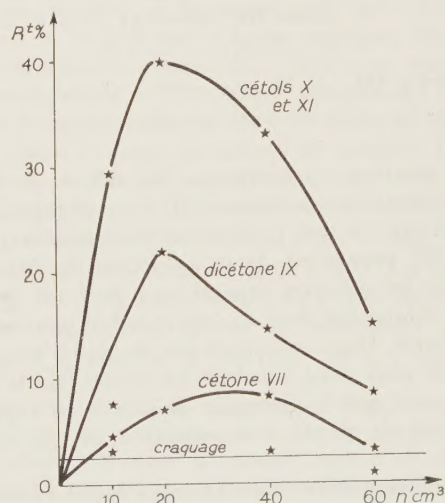


FIG. 4.

Avec du vinyl-furyl-glycol, il n'y a pratiquement pas de transformation (rendement global inférieur à 2,8 p. 100), et celui-ci est récupéré quel que soit n' , et même à une température du bain métallique permettant juste la distillation du glycol. Le résidu est constitué de cuivre.

VIII. — Expériences complémentaires

a) Du chromite de cuivre est préparé selon une méthode décrite (12) en homogénéisant par broyage fin (en moulin à café) un mélange de 25 g d'oxyde de chrome et 13,5 g d'oxyde cuivrique obtenus par précipitation à partir des solutions de nitrates correspondants sous l'action de la soude, lavage et séchage; quand le mélange est pulvérulent et homogène, il est porté 20 heures à 700° à l'air dans un four à moufle. Il est alors humidifié et assemblé en granulés, puis séché 12 heures à l'étuve à 110°. On fait passer sans prétraitement du vinyl-furyl-glycol à 200° sous 15 mm de mercure. On obtient alors :

	Craquage	Déshydratation	Cétone III	Dicétone IV	Cétol V	Cétol VI
Rendement p. 100 . .	4,7	3,1	3,9	12,2	7,6	0,7

le reste étant du glycol non transformé.

Les mêmes opérations refaites à l'exception du traitement à 700° qui conduit à la formation de chromite de cuivre, donnent le résultat suivant, le catalyseur ayant après l'opération pris cette fois la couleur de cuivre :

	Cétone III	Dicétone IV	Cétol V	Cétol VI
Rendement p. 100 .	10	30,6	7,4	5,4

Cette réaction s'accompagne au début de fumées non condensables abondantes et d'un dégagement de vapeur d'eau, ce qui indique un craquage important (30 p. 100) provenant de la réduction de l'oxyde de cuivre par les matières organiques; puis les transformations habituelles dues au cuivre réduit peuvent alors se manifester. On ne récupère pas de glycol non transformé. On peut donc conclure au moins que le cuivre est plus actif que le chromite de cuivre en supposant que celui-ci ait résisté à la réduction, ce qui est contesté (13).

b) Un mélange des cétons est envoyé dans les conditions

habituelles à 200° sur un catalyseur formé de 25 g d'oxyde de chrome imprégné de 2×100 cm³ de solution cuivrique ammoniacale. Dans le cas des cétons X et XI on recueille un mélange renfermant 7,2 p. 100 de dicétone. Un mélange de 50 p. 100 de V, 33 p. 100 de VI, 17 p. 100 de IV conduit à un mélange de 53 p. 100 de V, 28 p. 100 de VI et 20 p. 100 de IV. Chaque fois, la durée d'adsorption est très courte (moins d'une minute). Donc dans les deux cas, la déshydrogénation des cétons paraît être peu importante et ne peut expliquer la formation de dicétone et de cétone.

c) Des essais de transformation à 200° sous 15 mm de mercure des glycols sur du nickel réduit obtenu à partir d'oxyde de nickel, ou de formiate, ou d'acétate, ou de nickel réduit supporté sur oxyde de chrome (imprégné d'une solution saturée de carbonate de nickel dans l'ammoniaque RP à 30 p. 100 et contenant 2,2 g de nickel pour 100 cm³) donnent des rendements globaux en cétons, cétones et surtout dicétone inférieurs à 3 p. 100. De même la distillation de 40 g de vinyl-phényl-glycol sur 50 cm³ de solution saturée ammoniacale conduit à 3,5 p. 100 de dicétone et 0,5 p. 100 de cétons. Donc le nickel s'avère très peu actif dans la réaction. Par contre l'imprégnation — en deux fois — de 25 g d'oxyde de chrome avec 2×133 cm³ de solution ammoniacale de carbonate de nickel (contenant 100 mmoles de nickel) et 2×95 cm³ de solution cuivrique (contenant 100 mmoles de cuivre), suivie des traitements habituels et de réaction à 200°, conduit au résultat suivant avec le vinyl-furyl-glycol :

	Cétone III	Dicétone IV	Cétol V	Cétol VI
Rendement p. 100 .	4,8	11,2	20,2	25,2

Ainsi la présence de nickel diminue le rendement en cétone et dicétone pour un rendement global de transformation égal à celui obtenu avec la même quantité de cuivre pur sur support.

IX. — Discussion des résultats

Le cuivre agit surtout en déshydrogénant les fonctions alcool secondaire des glycols, et aussi en enlevant des hydroxyles pour former des cétones et des hydrocarbures. L'hydrogène ainsi enlevé est utilisé à hydrogéner la double liaison du groupement vinyle, puisqu'on opère en milieu privé d'hydrogène étranger par dégazage sous vide du cuivre à 200° après la réduction du catalyseur. Une partie de cet hydrogène est aussi employée à la formation des cétones III ou VII et VIII.

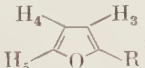
Puisqu'il ne se forme pas de traces de cétons vinyliques, la déshydrogénation d'un groupement et CHO

l'hydrogénation du groupement vinyle doivent être liées. Il en est de même pour les cétones saturées, la très faible quantité du mélange de $(C_4H_3O)-CH_2-CO-CH=CH_2$ accompagnée d'aldéhyde $(C_4H_3O)-CH(CH=CH_2)CHO$ (chromatographie gazeuse) obtenue dans le cas du glycol (I) provenant de la déshydratation normale de ce glycol sur le support (fig. 3) (2). Ces cétones saturées ne proviennent sûrement pas de l'hydrogénation des produits de déshydratation du glycol vinylique ou du glycol dont la double liaison vinylique aurait été hydrogénée ; en effet ce dernier n'a pas été trouvé, et d'autre part, les autres produits de la déshydratation de l'un ou l'autre glycol — bien connus dans le cas où $Ar = C_4H_3O$ (2) —, tels que le (furyl-2)-2 butène-2 al-1 ou le (furyl-2)-2 butanal-1 n'ont pas été isolés autrement que sous forme de traces (détectées par chromatographie gazeuse) alors qu'ils devraient constituer une fraction notable dans l'hypothèse contraire. L'affinité du cuivre est donc plus grande pour les protons que pour les hydroxyles.

Les seuls produits isolés dont le groupement vinyle a été hydrogéné, ont été déshydrogénés dans la région des groupements alcools. Les atomes d'hydrogène, arrachés à ces derniers dans une molécule, doivent donc être immédiatement utilisés à saturer la double liaison vinyle de la même molécule, et aussi les autres groupements réduits de cette molécule.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les températures (non corrigées) ont été déterminées avec un microscope à platine chauffante Leitz ; les spectres U. V. avec un spectralux 1 800 Safas ; les spectres I. R. avec un spectromètre Perkin-Elmer modèle 21 à optique et prisme en NaCl (précision 20 cm^{-1} vers $3\,000\text{ cm}^{-1}$, 5 vers $1\,600\text{ cm}^{-1}$, 2 vers $1\,000\text{ cm}^{-1}$) et avec un infracord 137 G à réseau ; les spectres de R. M. N. avec un spectromètre Varian A 60 en solution à 15 p. 100 dans CCl_4 — sauf indication contraire — avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Pour les spectres de R. M. N. des protons du

cycle furannique des composés , les protons seront numérotés comme les carbones correspondants. Les déplacements chimiques δ sont donnés en millions et les constantes de couplage J en Hz.

Les analyses ont été effectuées par le service de micro-analyse de M. le Professeur Maitte que nous tenons à remercier ici. Les dosages d'hydroxyles ont été réalisés suivant la méthode de Zéréwitoff avec durée de contact d'une heure à cause du peu de solubilité des complexes magnésiens dans le solvant utilisé (xylène + oxyde d'iso-amyle). Les carbonyles ont été dosés par la méthode d'oximation de Desseigne (16) avec toutefois une ébul-

Les figures 1, 2 et particulièrement 3 montrent des lois de formation voisines par la dicétone et les cétones, différentes de celles des cétoles. La production de cétoles paraît être le phénomène essentiel lorsque la température est basse (fig. 1 et 1 bis), la masse du catalyseur faible (fig. 4) et son activité faible, et quand on peut éliminer les produits de réaction dès qu'ils sont formés (fig. 4). Cependant nous avons vu que la dicétone, et encore moins les cétones, ne peuvent être considérées comme provenant exclusivement de la déshydrogénation des cétoles dès que ceux-ci existent dans la phase gazeuse. Le rôle du cuivre dans les mécanismes d'hydrogénation-déshydrogénation est très mal connu ; de rares mécanismes ont été proposés (14). Avant d'essayer d'expliquer nos résultats, il y a lieu d'étudier le rôle de la double liaison vinylique, l'influence électronique et stérique de substituants, de comparer l'action de catalyseurs mieux connus comme les platinoïdes et éventuellement d'utiliser des molécules marquées.

Enfin, nous avons vu qu'un catalyseur mixte Cu-Ni a des propriétés particulières comme cela a déjà été remarqué (15), par formation d'alliages où le nickel adsorbe fortement l'hydrogène à la différence du cuivre, ce qui explique la formation favorisée des cétoles et la diminution des cétones et de la dicétone qui nécessitent l'arrachement d'atomes H adsorbés.

lition de six heures suivie du contact pendant une nuit à température ambiante dans le cas des dicétones- α .

Préparation des glycols (I) et (II). — Dans une suspension agitée énergiquement et maintenue à 60° de 350 g de zinc dans 2 litres d'eau, on fait couler goutte à goutte en 2 heures un mélange de 2 moles d'aldéhyde aromatique (furfural ou benzaldéhyde), de 2,45 moles d'acroléine et de 350 cm^3 d'acide acétique. On laisse revenir à température ambiante, filtre, lave soigneusement le résidu solide avec de l'éther. On extrait à l'éther, neutralise avec une solution de carbonate de sodium, sèche la phase étherée sur sulfate de sodium. L'éther est chassé sous vide de la trompe à eau et le résidu distillé à la pression de 0,01 mm de mercure, deux fois. Pour le vinyl-furyl-glycol $E_{0,01} = 84^\circ$, $E_{05} = 139^\circ$, $n_D^{20} = 1,5140$, le rendement est de 60 p. 100. Les spectres I. R. et de R. M. N. sont identiques à ceux décrits (2). Pour le vinyl-phényl-glycol, le rendement est de 50 p. 100. $E_{0,01} = 111^\circ$, $E_{13} = 162^\circ$, $n_D^{24} = 1,5490$.

R. M. N. : les 5 protons benzéniques donnent un singulet à $\delta = 7,13 \cdot 10^{-6}$. Le groupe vinyle et les deux groupements $>CHOH$ donnent un massif entre 3 et $5,7 \cdot 10^{-6}$, un peu clarifié par action de l'acide trifluoroacétique, mais

encore complexe à cause de la présence des deux isomères érythro et thréo.

I. R. : ν_{OH} (associé) : 3 356 F, noyau benzénique : 3 021 m, 1 602 f, 1 493 m, 1 451 m, 1 196 m, 764 m, 723 m, 699 F.

Groupe ment vinyle : 3 077 m, 3 049 m, 1 873 tf, 1 642 f, 925 f.

Préparation des catalyseurs.

La solution cuivrique ammoniacale est préparée en saturant une solution d'ammoniaque RP à 20 p. 100 par du carbonate de cuivre (environ 65 g par litre). Le dosage le plus commode consiste à diluer 1 cm³ de cette solution avec environ 100 cm³ d'eau où on a dissous une pincée de murexide à 1 p. 100 dans NaCl. On titre avec une solution 0,1 M de complexon III (sel disodique de l'acide éthylène diaminotétracétique) jusqu'à virage au pourpre, selon la méthode de Schwarzenbach. Celle-ci conduit au même résultat que le dosage colorimétrique à 640 nm ou que le dosage par le thiosulfate

de l'iode libéré par l'action de KI sur la solution du complexe acidifié par H₂SO₄ suivant la méthode de Low.

Les oxydes ont été préparés par précipitation à partir d'une solution 0,5 M de nitrate à laquelle on ajoute la quantité nécessaire d'ammoniaque à 20 p. 100. On lave soigneusement le précipité sur filtre, puis on le sèche grossièrement par aspiration sur filtre en verre fritté. Le résidu est mis, en granulés d'environ 1 cm, dans un flacon laveur où ils sont lavés par immersion dans l'eau, renouvelée de façon continue par une citerne pendant 15 jours. Un tel traitement a pour effet d'éliminer toute trace de nitrate d'ammonium et conduit à un support donnant des résultats reproductibles. L'oxyde est alors séché 12 heures à l'étuve à 110° et stocké au sec.

Conduite de la transformation des glycols.

L'appareil utilisé est celui indiqué sur la figure 5.

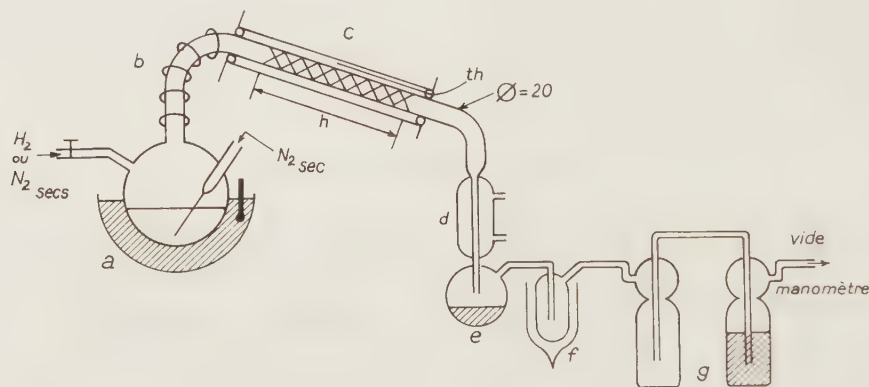


FIG. 5.

a : ballon muni d'un capillaire et d'un ajutage pour l'introduction des gaz, chauffé par un bain d'alliage de Wood fondu ;
b : tubulure de surchauffe de la vapeur de glycol ; l'ensemble a-b est soigneusement calorifugé avec de la laine de verre et de la toile d'amiante ;

c : four contenant le tube à catalyse et le thermocouple régulateur th ;

d : réfrigérant ;

e : ballon récepteur (ou séparateur à 6 branches afin de permettre des prélèvements multiples) ;

f : piège à air liquide ;

g : valve contenant de l'huile de vaseline permettant de vérifier le débit des gaz et empêchant les variations brusques de pressions et les entrées intempestives d'air.

Le catalyseur est traité pendant 2 heures à 450° en atmosphère d'azote (débit 1 bulle par seconde) puis 2 heures à 250° par de l'hydrogène (débit 1 bulle par seconde). L'eau formée est éliminée, la température amenée à 200°, l'hydrogène enlevé par dégazage sous

vide et remplacé par de l'azote. La pression est abaissée à 15 mm de mercure et les vapeurs de glycol sont envoyées dans le tube à catalyse, le débit étant réglé au moyen de la température du bain métallique. Le poids de glycol utilisé est obtenu par pesée du ballon a,

Les produits récupérés en *e* sont soigneusement rectifiés avec une colonne à bande tournante et les fractions sont analysées par chromatographie gazeuse sur colonne de brique imprégnée de silicone SE 30 à 15 p. 100, et par R. M. N. (les composés ayant tous des protons présentant des bandes caractéristiques).

(Furyl-2)-1 butanone-2. — $(C_4H_3O)CH_2COEt$ (III) : cette cétone est connue (2) : $E_{10} = 82^\circ$, $n_D^{21,2} = 1,4720$, liquide incolore.

Anal. : $C_8H_{10}O_2$, $M = 138,16$. Calc. p. 100 : C, 69,54 ; H, 7,30. Tr. : C, 69,58 ; H, 7,29.

Dérivés. — Semicarbazone $F = 136^\circ - 138^\circ$ analogue à celle décrite (2) dinitro-2,4 phénylhydrazone : on obtient une huile qui dissoute dans l'alcool à la température ambiante donne un précipité dans la carbo-glace $F = 77^\circ - 79^\circ$; très sensible à la chaleur et à la lumière, se conservant bien à l'obscurité.

Anal. : $C_{14}H_{14}O_5N_4$, $M = 318,28$. Calc. p. 100 : C, 52,83 ; H, 4,43 ; N, 17,60. Tr. : C, 52,56 ; H, 4,43 ; N, 17,54.

Spectres. — Les spectres I. R., R. M. N., U. V. (alcool 96%) sont identiques à ceux décrits (2, 17).

Spectre U. V. dans l'hexane : $\lambda = 267$ nm ($\varepsilon = 224$), $\lambda = 219$ nm ($\varepsilon = 6080$).

Réduction du carbonyle. — Suivant la méthode de Wolf-Kischner modifiée par Huang-Min-Lon (18) ; on dissout 1,3 g de potasse dans 10 cm³ de diéthylène-glycol, 1,1 g de cétone III et 1,1 g d'hydrate d'hydrazine à 98 p. 100. On distille lentement en 3 heures. On ajoute 50 cm³ d'eau au distillat, extrait à l'éther, sèche et distille sous vide partiel. On obtient 0,9 g (rendement 90 p. 100) de (furyl-2)-1 butane. $E_{35} = 75^\circ$. $n_D^{24,6} = 1,4459$ en accord avec la littérature (19, 20).

I. R. : 3 077 f, 1 590 m, 1 502 m, 1 376 m, 1 229 f, 1 146 F, 1 064 f, 1 008 F, 932 F, 885 m, 793 m, 725 tF.

R. M. N. : cycle furannique système AMX : $\delta_{H3} = 5,90$ (quadruplet, $J_{34} = 3,2$, $J_{35} = 0,90$), $\delta_{H4} = 6,18$ (quadruplet, $J_{45} = 1,9$), $\delta_{H5} = 7,20$ (quadruplet).

Chaîne — $\overset{Y}{CH_2} - \overset{X}{CH_2} - \overset{M}{CH_2} - \overset{A}{CH_3}$: $\delta_A = 0,98$ (triplet, $J_{AM} = 6,0$), système M_2N_2 , δ moyen = 1,50 (multiplet complexe), $\delta_X = 2,60$ (triplet, $J_{NX} = 7,2$).

Action de KBH_4 sur la cétone III. — Dans 100 cm³ d'alcool à 50 p. 100 on dissout 4 g de KBH_4 (0,074 mole) et 10 g de cétone III (0,072 mole). Après 2 heures de contact à la température ambiante, on neutralise par H_2SO_4 à 10 p. 100, chasse l'alcool sous vide, extrait à l'éther, sèche sur Na_2SO_4 et distille. Le rendement en alcool $(C_4H_3O)CH_2CHOEt$ est de 77 p. 100 (7,8 g). $E_{13} = 86^\circ - 87^\circ$, $n_D^{22,6} = 1,4752$.

Anal. : $C_8H_{12}O_2$, $M = 140,18$. Calc. p. 100 : C, 68,54 ; H, 8,63. — Tr. : C, 68,16 ; H, 8,16.

Le point d'ébullition est le même que celui de la

cétone ce qui indique une chélation entre le cycle furannique et l'hydroxyle en β .

I. R. νOH : 3 380 F avec épaulement à 3 560 m (chélation).

Cycle furannique : 3 106 f, 1 597 m, 1 500 F, 1 386 m, 1 245 m, 1 148 F, 1 078 f, 1 009 F, 923 m, 885 m, 799 F, 726 F.

R. M. N. : cycle furannique : système AMX : $\delta_{H3} = 6,00$ (quadruplet, $J_{34} = 3,15$, $J_{35} = 0,85$), $\delta_{H4} = 6,18$ (quadruplet, $J_{45} = 1,85$), $\delta_{H5} = 7,23$ (quadruplet).

Chaîne — $\overset{Y}{CH_2} - \overset{X}{CHOH} - \overset{M}{CH_2} - \overset{A}{CH_3}$: $\delta_A = 0,93$ (triplet, $J_{AM} = 6,5$), $\delta_M = 1,42$ (quintuplet, $J_{MX} = 6,0$), $\delta_X = 3,70$ (quintuplet, $J_{XY} = 6,2$), $\delta_Y = 2,72$ (doublet). Le proton de l'hydroxyle donne un signal variable avec le temps et l'addition d'acide trifluoroacétique vers $\delta = 3$.

(Furyl-2)-1 butanedione-1,2. — $(C_4H_3O)-CO-CO-Et$ (IV). Cette dicétone a été citée (17, 21) mais non décrite. Liquide jaune, $E_{15} = 106^\circ$, $n_D^{22,4} = 1,5125$, $F = 13^\circ - 14^\circ$.

Anal. : $C_8H_8O_3$, $M = 152,14$. Calc. p. 100 : C, 63,15 ; H, 5,30. Tr. : C, 63,40 ; H, 5,50.

Préparations. — 1° Suivant la méthode de Rigby (22) : on oxyde 5,4 g d'un mélange des cétoles V et VI et de dicétone IV par 5 g de Bi_2O_3 dissous dans 15 cm³ d'acide acétique anhydre, 2 cm³ d'anhydride acétique, 30 cm³ d'éthoxyéthanol en portant 45 minutes à reflux avec agitation magnétique. On neutralise avec Na_2CO_3 solide, puis avec une solution concentrée de $NaHCO_3$. On extrait à l'éther, sèche sur Na_2SO_4 et distille sous vide. Rendement : 55 p. 100.

2° Par distillation même soignée avec une colonne à bande tournante Haage, on ne peut séparer la dicétone IV du cétole V. On traite le mélange de ces deux corps par de l'anhydride maléique fraîchement sublimé et en excès dissous dans du benzène, 2 heures à l'ébullition. On hydrolyse pendant 15 minutes par de l'eau à l'ébullition, décante et distille. Seule la dicétone distille.

Dérivés. — Dinitro-2,4 phénylhydrazone jaune, violette en milieu basique (virage à $pH = 10,7$). $F = 189^\circ - 189^\circ 5$.

Anal. : $C_{14}H_{14}O_6N_4$ (mono), $M = 332,26$. Calc. p. 100 : C, 50,60 ; H, 3,64 ; N, 16,86. — Tr. : C, 50,47 ; H, 4,09 ; N, 17,16.

Semicarbazone : $F = 192^\circ 5 - 193^\circ$.

Anal. : $C_{10}H_{14}O_3N_6$ (bis), $M = 266,26$. Calc. p. 100 : C, 45,11 ; H, 5,30 ; N, 31,57. Tr. : C, 45,50 ; H, 5,42 ; N, 31,27.

Quinoxaline : on dissout la dicétone IV et un léger excès d'*o*.phénylène diamine dans le minimum de HCl N et d'éthanol. Le précipité obtenu recristallisé dans l'alcool à 50 p. 100 donne de longues aiguilles blanc jaune, $F = 83^\circ - 84^\circ$.

Anal. : $C_{14}H_{12}ON_2$, $M = 224,25$. Calc. p. 100 : C, 74,99 ; H, 5,51 ; N, 12,13. — Tr. : C, 75,26 ; H, 5,38 ; N, 12,49.

Spectre de R. M. N. : cycle furannique : système AMX : $\delta_{H\ 3} = 7,20$ (quadruplet, $J_{34} = 3,50$, $J_{35} = 0,8$) ; $\delta_{H\ 4} = 6,58$ (quadruplet, $J_{45} = 1,75$) ; $\delta_{H\ 5} = 7,68$ (quadruplet, partiellement confondu avec les protons benzéniques).

Cycle benzénique : système AA'XX' : les 2 protons en ortho des azotes : $\delta = 8,20$ (massif), les deux protons en méta : $\delta = 7,64$. Chaîne $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array} \text{N}$ $\delta_x = 3,30$

(quadruplet dédoublé de 0,5 Hz, par suite de rotation gênée : $J_{AX} = 7,5$), $\delta_A = 1,41$ (triplet dédoublé de 0,5 Hz).

Spectres. — U. V. (hexane) : $\lambda = 230$ nm, $\varepsilon = 2\ 600$ (plateau : noyau furannique) ; $\lambda = 294$ nm, $\varepsilon = 8\ 400$ (CO conjugué, $\pi \rightarrow \pi^*$) ; $\lambda = 423$ nm, $\varepsilon = 36$ (dicétone- α , $n \rightarrow \pi^*$) ;

U. V. (alcool) : $\lambda = 241$ nm ; $\varepsilon = 2\ 000$ (plateau) ; $\lambda = 285$ nm, $\varepsilon = 5\ 000$; $\lambda = 409$, $\varepsilon = 33$.

I. R. : $\nu_{CO} = 1\ 716$ m et $1\ 656$ F.

Noyau furannique (l'assignement des raies des composés furanniques substitués en 2 a été discuté (2)) : $3\ 116$ f (triplet mal résolu), $1\ 552$ m, $1\ 458$ F ($1\ 383$) m, $1\ 225$ f, $1\ 152$ F, $1\ 081$ m, $1\ 021$ F, 928 F, 870 F, 838 F, 769 F, en accord avec (21).

R. M. N. : cycle furannique : système AMX : $\delta_{H\ 3} = 7,60$ (quadruplet, $J_{34} = 3,6$, $J_{35} = 0,75$), $\delta_{H\ 4} = 6,61$ (quadruplet, $J_{45} = 1,70$), $\delta_{H\ 5} = 7,80$ (quadruplet).

Chaîne $-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\delta_x = 2,88$ (quadruplet, $J_{AX} = 7,3$), $\delta_A = 1,11$ (triplet).

(Furyl-2)-1 butanol-1 one-2. — $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})-\text{CHOH}-\text{CO}-\text{Et}$ (V) : liquide incolore, $E_{15} = 111-112^\circ$, $n_D^{22,5} = 1,4829$.

Isolement. — Ce cétol ne peut être séparé par distillation de la dicétone IV qui a même point d'ébullition (ce qui indique une chélation de OH avec CO ou le cycle furannique). On traite un mélange de 24 g de cétol V, 8 g de dicétone IV et 11 g de cétol VI par une solution de 12 g d'o.phénylène-diamine (excès) dans 200 cm³ d'eau et 50 cm de HCl N. On agite 1 heure à température ambiante en augmentant peu à peu le pH avec une solution saturée de NaHCO_3 jusqu'à neutralité. On filtre, lave le précipité à l'eau, et extrait le filtrat à l'éther. On sèche sur Na_2SO_4 , chasse l'éther sous vide, distille avec une colonne à bande tournante. On récupère 15,7 g de cétol V (rendement 65 p. 100), $E_{15} = 111^\circ-112^\circ$, et 10,3 g de cétol VI (94 p. 100), $E_{15} = 117^\circ-119^\circ$ qui cristallise. Le résidu resté sur filtre, recristallisé dans l'alcool aqueux, donne 10 g de quinolaxine de la dicétone IV (rendement 62 p. 100).

Dérivés. — Dinitro-2,4 phénylhydrazone (chromatographie sur silice, par CHCl_3) orangée. F = $198^\circ 5-200^\circ 5$, sensible à la chaleur.

Anal. : $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$, M = 334,28. Calc. p. 100 : C, 50,30 ; H, 4,22 ; N, 16,75. — Tr. : C, 50,70 ; H, 4,52 ; N, 17,01.

Phényluréthane : cristaux blancs. F = $190^\circ-191^\circ 5$.

Anal. : $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$, M = 273,28. Calc. p. 100 : C, 65,92 ; H, 5,53 ; N, 5,43. — Tr. : C, 65,75 ; H, 5,48 ; N, 5,30.

Adduct maléique : formé lors de la séparation du cétol et de la dicétone (voir plus haut). On porte à ébullition pendant 2 heures une solution de 11 g d'anhydride maléique fraîchement sublimé dans 25 cm³ de benzène anhydre et d'un mélange de 5 g de cétol V et 5 g de dicétone IV. On hydrolyse par 100 cm³ d'eau à ébullition pendant 15 minutes, décante, sèche la phase organique sur Na_2SO_4 et chasse le solvant sous vide. Une partie précipite à froid et conduit par recristallisation dans l'acétate d'éthyle à des cristaux blancs. F = $98^\circ-99^\circ$.

Anal. : $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6$, M = 250,20. Calc. p. 100 : C, 57,60 ; H, 4,03. — Tr. : C, 57,30 ; H, 4,20.

I. R. dans KBr : OH = $3\ 425$ m, $\nu_{CO} = 1\ 845$ m, $1\ 777$ F, $1\ 713$ m, absence de raies furanniques.

ν cis éthylénique = 689 f, $3\ 077$ f, ($3\ 040$) f.

Spectres. — U. V. hexane : $\lambda = 249$ nm, $\varepsilon = 5\ 700$ (plateau), noyau furannique carbonyle ; $\lambda = 273$ nm, $\varepsilon = 460$; alcool à 96° : $\lambda = 226$ nm, $\varepsilon = 4\ 300$; $\lambda = 278$ nm, $\varepsilon = 427$.

L'état n du carbonyle est donc plus stabilisé dans l'hexane par chélation avec l'hydroxyle que dans l'alcool par liaison hydrogène. La forte valeur de ε est normale pour un carbonyle en β d'un noyau aromatique et en α d'un hydroxyle (23).

I. R. : $\nu_{OH} = 3\ 450$ F, $\nu_{CO} = 1\ 716$ F, cycle furannique : $3\ 134$ f, $3\ 106$ f, $1\ 497$ m, $1\ 374$ m.

R. M. N. : cycle furannique : système AA'X : $\delta_{H\ 3} = \delta_{H\ 4} = 6,30$ (doublet de séparation 1,35) ; $\delta_{H\ 5} = 7,33$ (triplet car $1/2 (J_{45} - J_{35})/J_{34} \simeq 1/2 (1,8-0,8)/3,2 \simeq 0,15$ faible devant 1,8 (24), en utilisant les constantes de couplage du (furyl-2)-1 (butanol-1). On doit donc avoir $1/2 (J_{35} + J_{45}) = 1,35$ ce qui est en accord avec $J_{45} \simeq 1,8$ et $J_{35} \simeq 0,8$, car les signes des constantes de couplage des protons furanniques sont tous les mêmes (25).

Chaîne $-\text{CHOH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$: $\delta_A = 1,0$ (triplet, $J_{AX} = 7,3$), $\delta_x = 2,32$ (quadruplet) ; $\delta_M = 5,07$ (doublet = couplage avec OH à cause de la chélation : $J_{MN} = 4,5$). $\delta_N = 4,12$ (bosse large à structure fine mal résolue). En présence d'acide, ces deux derniers systèmes donnent 2 singulets $\delta_M = 5,07$ et $\delta_N = 4,05$).

Essai de synthèse. — La méthode classique par action du bromure d'éthylmagnésium sur la cyanhydrine du furfural a conduit à des rendements très bas (1 à 2 p. 100) en cétol très impur.

La méthode par hydrolyse de la cétone α -bromée correspondante n'a pu être envisagée car toutes les méthodes de bromation essayées sur la (furyl-2)-1 butanone-2 n'ont conduit qu'à des polymères.

(Furyl-2)-1 butanone-1 ol-2. — $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{COCHOEt}$ (VI), $E_{10} = 112^\circ$, F = $56,5-58^\circ$, aiguilles blanches. Ce cétol bout plus haut que l'isomère V ce qui indique une chélation plus faible de l'hydroxyle en β du noyau furannique.

• *Anal.* : $C_8H_{10}O_3$, $M = 154,16$. Calc. p. 100 : C, 62,32 ; H, 6,54. — Tr. : C, 62,50 ; H, 6,60.

• *Dérivés.* — Dinitro-2,4 phénylhydrazone jaune orangée. $F = 166^{\circ}$ - 166° 5 (chromatographie sur alumine neutre de force 1 par le chloroforme), fragilité thermique.

• *Anal.* : $C_{14}H_{14}O_6N_4$, $M = 334,28$. Calc. p. 100 : C, 50,30 ; H, 4,22 ; N, 16,76. — Tr. : C, 50,58 ; H, 5,41 ; N, 17,04.

• Phényluréthane : cristaux blancs, $F = 127^{\circ}$ - 128° 5.

• *Anal.* : $C_{15}H_{15}O_4N$, $M = 273,28$. Calc. p. 100 : C, 65,92 ; H, 5,53 ; N, 5,13. — Tr. : C, 66,14 ; H, 5,46 ; N, 4,94.

• *Spectres.* — U. V. hexane : $\lambda = 228$ nm, $\epsilon = 300$ (plateau : noyau furannique) ; $\lambda = 269$ nm, $\epsilon = 15\,900$ (carbonyle, $\pi \rightarrow \pi^*$) ;

épaulement à $\lambda = 278$ nm, $\epsilon = 10\,400$;

alcool 96° : $\lambda = 222$ nm, $\epsilon = 3\,000$; $\lambda = 273$ nm, $\epsilon = 14\,900$.

I. R. — dans KBr : $\nu_{CO} = 1\,661$ F, $\nu_{HO} = 3\,390$ F ; cycle furannique : (3 135) f, 3 125 f, 3 096 f, 1 568 F, 1 469 F, 1 393 m, 1 244 F, 1 171 m, 1 084 F, 1 044 F, 926 m, 885 F, 816 F, 771 F ;

— dans $CHCl_3$ 10 p. 100 : $\nu_{CO} = 1\,670$ F, $\nu_{OH} = 3\,473$ m (OH chélaté) ; cycle furannique : triplet mal résolu à 3 125 f, 1 572 F, 1 471 F, 1 387 F, 1 229 m, 1 158 f, 1 085 F, 1 024 F, 915 m, 886 F, 820 f.

R. M. N. : cycle furannique : système AMX : $\delta_{H\,3} = 7,27$ (quadruplet, $J_{34} = 3,60$, $J_{35} = 0,80$), $\delta_{H\,4} = 6,58$ (quadruplet, $J_{45} = 1,70$), $\delta_{H\,5} = 7,63$ (quadruplet).

Chaîne — CO — CHOH — CH₂ — CH₃ : $\delta_A = 0,96$ (triplet, $J_{AM} = 7,2$), $\delta_M = 1,80$ (quintuplet complexe, $J_{MX} = 6,8$ et 4,3), $\delta_X = 4,63$ (sextuplet, $J_{XY} = 6,5$, qui devient un quadruplet si on met de l'acide trifluoroacétique ou si on attend), $\delta_Y = 3,26$ (doublet, qui devient un singulet en présence d'acide et qui se déplace). En solution diluée dans l'acétone hexadéutériée, $\delta_X = 4,70$ est un sextuplet symétrique ($J_{MX} = 4,30$ et 6,80) et $\delta_Y = 4,17$, un doublet ($J_{XY} = 6,60$) ; le massif des protons M devient très complexe. Ceci est dû à la stabilisation du proton hydroxylique dans l'état chélaté et à la présence du groupement alcool asymétrique.

• *Synthèse.* — a) Bromation de la (furyl-2)-1 butanone-1 : on verse goutte à goutte en 2 heures une solution de 16 g de brome (0,2 mole) et 80 cm³ de CCl_4 dans une solution de 14 g de furyl-propylcétone (0,1 mole) et 20 cm³ de CCl_4 . On rince à l'eau, puis avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis de thiosulfate de sodium. On décante, chasse CCl_4 sous vide et distille sous vide. On recueille 17,5 g de (furyl-2)-1 bromo-2 butanone-1 (rendement 80 p. 100) très lacrymogène.

b) Autre méthode de bromation (26) : on fait bouillir à reflux une suspension de 22,4 g de bromure cuivrique en poudre (0,1 mole) dans 50 cm³ d'acétate d'éthyle avec agitation magnétique. On verse alors en une fois une solution bouillante de 8 g de furylpropylcétone (0,06 mole) et de 50 cm³ de chloroforme. On agite le mélange pendant 2 heures à reflux jusqu'au virage du noir au vert. On neutralise par $NaHCO_3$ solide, lave

le résidu blanc de CuBr à l'acétate d'éthyle, chasse le solvant sous vide et distille sous vide. On recueille 10,5 g de (furyl-2)-1 bromo-2 butanone-1 (rendement 97 p. 100) : $E_{14} = 128^{\circ}$.

I. R. : $\nu_{CO} = 1\,676$ F ; cycle furannique : triplet mal résolu à 3 125 m, 1 569 F, 1 471 F, 1 361 f, 1 246 m, 1 162 m, 1 084 m, 1 023 F, 917 m, 884 F, 762 f.

R. M. N. : cycle furannique : système AMX : $\delta_{H\,3} = 7,37$ (quadruplet, $J_{34} = 3,6$, $J_{35} = 0,75$), $\delta_{H\,4} = 6,61$ (quadruplet, $J_{45} = 1,70$), $\delta_{H\,5} = 7,70$ (quadruplet).

Chaîne — COCHBr — CH₂CH₃ : $\delta_A = 1,05$ (triplet, $J_{AM} = 7,2$), $\delta_M = 2,12$ (quintuplet, $J_{MX} = 7,2$), $\delta_X = 4,99$ (triplet).

c) Transformation du bromure en acétate : on fait bouillir à reflux pendant 6 heures un mélange de 10,5 g de bromure (0,048 mole), 6 g d'acétate de potassium RP (0,06 mole) et 50 cm³ d'éthanol absolu. On laisse au repos une nuit à température ambiante, chasse l'alcool sous vide et reprend le résidu par de l'eau. On extrait à l'éther et sèche sur Na_2SO_4 . On chasse l'éther sous vide. Il reste 9,5 g d'une huile qui cristallise (rendement 99 p. 100) dont on extrait par recristallisation dans l'éther de pétrole 5,8 g de cristaux blancs (rendement 61 p. 100), $F = 44^{\circ}$ - 45° , $E_{21} = 152^{\circ}$.

• *Anal.* : $C_{10}H_{12}O_4$, $M = 196,20$. Calc. p. 100 : C, 61,21 ; H, 6,17. — Tr. : C, 61,04 ; H, 5,97.

I. R. (nujol) : $\nu_{CO} = 1\,731$ F, 1 670 F ; cycle furannique : 3 135 f, 3 116 m, 3 087 m, 1 557 f, 1 462 F, 1 396 m.

R. M. N. : cycle furannique : système AMX. $\delta_{H\,3} = 7,25$ (quadruplet, $J_{34} = 3,6$, $J_{35} = 0,8$), $\delta_{H\,4} = 6,55$ (quadruplet, $J_{45} = 1,7$), $\delta_{H\,5} = 7,65$ (quadruplet).

Chaîne : — CO — CH — CH₂ — CH₃ : $\delta_Y = 2,09$ (singulet),
 $\begin{array}{c} | \\ O - CO - CH_3 \end{array}$

$\delta_A = 0,99$ (triplet, $J_{AM} = 7,5$), $\delta_M = 1,90$ (quadruplet dédoublé, $J_{MX} = 6,2$), $\delta_X = 5,54$ (triplet).

d) Transformation de l'acétate en cétole : on fait bouillir à reflux pendant 2 heures un mélange de 4,1 g d'acétate (0,02 mole), 2 g de potasse (0,035 mole) et 100 cm³ de méthanol à 50 p. 100. On neutralise par H_2SO_4 à 10 p. 100, extrait à l'éther, sèche sur Na_2SO_4 , chasse l'éther sous vide. Le résidu (3,2 g) recristallisé dans l'éther de pétrole conduit à 1,3 g de cétole VI pur (rendement 40 p. 100).

• *Stabilité du cétole VI.* — Ce produit — à la différence de tous les autres produits furanniques décrits — se conserve bien à la température ambiante, sans jaunir sensiblement, ni s'isomériser. Il résiste bien aussi à la déshydratation soit par chauffage avec de l'acide paratoluène sulfonique, soit par passage sur de l'alumine à 280° .

Phényl-1 butanone-2. — $PhCH_2COEt$ (VII) souvent décrite mais avec des divergences (27, 8) ; nous l'avons séparé difficilement de son isomère VIII par rectification soignée avec une colonne à bande tournante.

$E_{10} = 105^\circ$, semicarbazone $F = 152^\circ-153^\circ$ en accord avec la littérature (27).

• *Anal.* : $C_{11}H_{15}ON_3$, $M = 205,25$. Calc. p. 100 : C, 64,36 ; H, 7,37 ; N, 20,47. — Tr. : C, 64,49 ; H, 7,12 ; N, 20,50.

• *Spectres* : R. M. N. : cycle benzénique : singulet, $\delta = 7,10$.
Chaîne — $CH_2COCH_2CH_3$: $\delta_A = 0,90$ (triplet, $J_{AM} = 7,2$),
 $\delta_M = 2,27$ (quadruplet), $\delta_X = 5,50$ (singulet).
I. R. : $\nu_{CO} = 1\,709$ F.

Phényl-1 butanone-1. — $PhCOC_3H_7$ (VIII), $E_{10} = 107^\circ$, très connue, ses dérivés et ses spectres sont conformes à ceux de la littérature. En particulier son spectre de R. M. N. très différent de celui de la cétone isomère VII permet l'analyse de leur mélange.

Cycle benzénique : système AA'BB'C à 2 massifs centrés à $\delta = 7,40$ et $\delta = 7,92$ (les 2 protons en α de la chaîne).

Chaîne : — $CO.CH_2 - CH_2 - CH_3$: $\delta_A = 0,96$ (triplet, $J_{AM} = 7,0$), $\delta_M = 1,68$ (sextuplet), $\delta_X = 2,83$ (triplet, $J_{MX} = 7,0$).

I. R. : $\nu_{CO} = 1\,672$ F.

Phényl-1 butanedione-1,2. — $PhCOCOEt$ (IX), bien connue (28) ; nous avons trouvé les caractéristiques suivantes : liquide jaune, $E_{10} = 112^\circ$, $n_D^{23,4} = 1,5238$, dinitro-2,4 phénylosazone en accord avec la littérature.

• *Quinolaxine.* — On porte à reflux pendant 3 heures un mélange de 1,6 g de dicétone (0,01 mole), 1,1 g d'o.phénylène diamine (0,01 mole) et 50 cm³ d'alcool. On évapore la plus grande partie du solvant. Après addition d'ammoniaque à 30 p. 100, une huile se sépare et cristallise à froid. Après recristallisation dans l'alcool à 50 p. 100 on recueille des aiguilles blanches ; $F = 47^\circ-47,5^\circ$.

Anal. : $C_{16}H_{14}N_2$, $M = 234,29$. Calc. p. 100 : C, 82,02 ; H, 6,02 ; N, 11,96. — Tr. : C, 82,19 ; H, 6,07 ; N, 11,96.

R. M. N. : cycles benzéniques : un massif centré à $\delta = 7,44$ (7 protons) et un massif à $\delta = 7,93$ (les 2 protons en ortho des atomes N).

Chaîne — $C - C - CH_2 - CH_3$: $\delta_A = 1,30$ (triplet, $J_{AX} = 7,4$), $\delta_X = 2,98$ (quadruplet).

• *Spectres.* — U. V. (hexane) : $\lambda = 403$ nm, $\epsilon = 25,5$ (dicétone- α) ; $\lambda = 258$ nm, $\epsilon = 12\,000$.

I. R. ν_{CO} : 1717 F et 1 668 F ; cycle : (3 087) f, 3 058 f, (3 030) f, 1 592 F, 1 575 m.

R. M. N. : cycle benzénique : les 2 protons en ortho de la chaîne donnent un massif à $\delta = 7,97$, les 3 autres un massif centré sur $\delta = 7,53$.

Chaîne — $COCOCH_2CH_3$: $\delta_A = 1,15$ (triplet, $J_{AX} = 7,4$, dédoublé de 0,6 Hz), $\delta_X = 2,80$ (quadruplet dédoublé de 0,6 Hz).

Phényl-1 butanol-1 one-2 et phényl-1 butanone-1 one-2. — $PhCHOHCOEt$ (X) et $PhCOCHOEt$ (XI). Ces cétoles, qui ont déjà été préparés par déshydrogénation du vinyl-phényl-glycol sur cuivre (8), sont bien connus (29, 8, 10). Nous n'avons pu les séparer par distillation, ni par chromatographie (en phase liquide ou gazeuse). Leur distinction et leur dosage est toutefois commode par R. M. N. Leurs deux spectres ont été identifiés par comparaison avec le spectre du cétole X pur préparé par une autre méthode inédite (30).

Nous avons trouvé les caractéristiques suivantes : liquide incolore, $E_{10} = 127^\circ-130^\circ$.

Cétole X : R. M. N. : cycle benzénique : $\delta = 7,24$ (singulet).

Chaîne — $CHOH - CO - CH_2 - CH_3$: $\delta_A = 0,93$ (triplet, $J_{AM} = 7,2$), $\delta_M = 2,25$ (quadruplet), $\delta_Y = 5,03$ (singulet), $\delta_X = 4,16$ (bosse se déplaçant, lorsque la concentration varie, ou sous l'influence d'acide trifluoracétique).

I. R. : $\nu_{OH} = 3\,413$ m, $\nu_{CO} = 1\,709$ F ; cycle : 3 077 f, 3 058 f, 3 021 f, 1 600 f, 1 492 m, 756 m, 699 F.

Cétole XI : R. M. N. : cycle benzénique : système AA'BB'C' complexe à deux multiplets centrés à $\delta = 7,94$ (les deux protons en ortho de la chaîne) et 7,55.

Chaîne — $CO - CHOH - CH_2 - CH_3$: $\delta_A = 0,95$ (triplet, $J = 7,1$), $\delta_M = 1,65$ (quintuplet complexe), $\delta_Y \simeq 4,90$ (triplet, $J_{MY} = 6,8$), $\delta_X = 3,72$ (bosse se déplaçant).

I. R. (par différence) : $\nu_{CO} = 1\,672$ F, ν cycle : 1 592 m.

L'oxydation du mélange de cétoles par l'oxyde de bismuth comme plus haut, conduit à la dicétone IX avec un rendement de 86 p. 100.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. WIEMANN. — *Ann. Chimie*, 1936, 5, 271.
2. G. DANA. — Thèse de doctorat, Paris, 1966.
3. J. WIEMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 1454.
4. J. WIEMANN et collaborateurs : M. KOLOBIELSKI. *Ann. Chimie*, 1955, 10, 271 ; M. R. MONOT. — *Thèse Paris*, 1960 ; P. F. CASALS. — *Bull. Soc. Chim.*, 1963, 253 ; J. KOSSANYI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1965, 714 ; H. DANECHPEJOUH. — *Thèse Paris*, 1966.

5. Y. PASCAL. — Diplôme d'Études supérieures, Paris, 1959.
6. E. URION. — *Thèse Paris*, 1933.
7. L. MARTINEAU. — *Thèse Lille*, 1936.
L. MARTINEAU et J. WIEMANN. — *C. R. Acad. Sc.*, 1938, 243.
8. E. URION et E. BAUM. — *Chim. Ind. C. R.* 18^e Congrès,

- Nancy, septembre-octobre 1938, 774 ou *Chem. Abstr.*, **33**, 7286³.
9. J. WIEMANN et G. LAUDE — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 676.
10. T. I. TEMNIKOVA et E. F. ANAN'EV. — *J. Gen. Chem. USSR*, 1941, **11**, 70 ou *Chem. Abstr.*, **35**: 6580⁴.
G. GUILLOT et P. RUMPF. — *C. R. Acad. Sc.*, 1967, **264C**, 1985.
11. I. ELPHIMOFF-FELKIN et M. VERRIER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1967, 1052.
12. H. CHARCOSSET, P. TURLIER et Y. TRAMBOUZE. — *J. Chimie-Phys.*, 1964, **61**, 1249.
13. B. MIYA, F. HOSHINO et I. IWASA. — *J. Catalysis*, 1966, **5**, 401.
14. J. NEWHAM et R. L. BURWELL JR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 1179.
15. J. S. CAMPBELL et P. H. ELETT. — *J. Catalysis*, 1967, **7**, 252.
P. VAN DER PLANCK et W. M. H. SACHTLER. — *J. Catalysis*, 1967, **7**, 300.
H. E. SWIFT, F. E. LUTINSKI et W. L. KEHL. — *J. Phys. Chem.*, **69**, 1965, 3268.
16. G. DESSEIGNE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1945, 967.
17. Y. PASCAL, J. P. MORIZUR et J. WIEMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1965, 2211.
18. HUANG MIN LON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2487.
19. R. PAUL. — *C. R. Acad. Sc.*, 1935, **200**, 1118 et 1481.
GILMAN et CALLOWAY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 4197.
20. A. P. DUNLOP et F. N. PETERS. — *The Furans*. Reinhold pub. Co., New York, 1953.
21. M. STOLL, M. WINTER, F. GAUTSCHI, I. FLAMENT et B. WILLHALM. — *Helv. Chim. Acta*, 1967, **50**, 628.
22. W. RIGBY. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 73.
23. J. ELPHIMOFF-FELKIN et M. VERRIER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1967, 1047.
24. R. J. ABRAHAM et H. J. BERNSTEIN. — *Canad. J. Chem.*, 1961, **39**, 216.
T. SCHAEFFER. — *Canad. J. Chem.*, 1962, **40**, 1678.
25. D. GAGNAIRE, E. PAYO-SUBIZA et A. ROUSSEAU. — *J. Chimie phys.*, 1965, **62**, 42.
S. RODMAR, S. FORSEN, B. GESTBLOM, S. GRONOWITZ et R. HOFFMAN. — *Acta Chemica Scand.*, 1965, **19**, 485.
26. L. C. KING et G. K. OSTRUM. — *J. Org. Chem.*, 1964, **29**, 3459.
27. M. N. MAXIM. — *Ann. Chimie*, 1928, **9**, 55.
M. MONTAGNE et M. ROCH. — *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **218**, 679.
TIEFFENEAU et M. ROCH. — *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **218**, 679.
F. F. BLUKE et P. TSAO. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5587.
G. G. SMITH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 1134.
T. THOMSON et T. S. STEVENS. — *J. Chem. Soc.*, 1938, 2607.
R. I. REED. — *J. Chem. Soc.*, 1955, 4423.
28. H. W. COLES, R. H. F. MANSKE et T. B. JOHNSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 2269.
J. W. LYNN et J. ENGLISH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4284.
H. BREDERECK, R. GOMPPER, F. REICH et U. GOTS-MANN. — *Chem. Ber.*, 1965, **93**, 2010.
W. D. EMMONS et J. P. FREEMAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4415.
J. WIEMANN et G. LAUDE. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **226**, 345.
29. TIEFFENEAU et J. LÉVY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1927, **37**, 1247.
K. KAJI et H. NAGASHIMA. — *J. Pharm. Soc. Jap.*, 1956, **76**, 1247.
T. I. TEMNIKOVA. — *Chem. Abstr.*, **42**, 4156 b.
30. Y. PASCAL et A. MARBACH. — *A paraître*.

LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE STRUCTURALE, FACULTÉ DES SCIENCES
9, quai Saint-Bernard, bât. F, Paris-5^e

TRANSFORMATIONS SUR CUIVRE RÉDUIT DE GLYCOLS FURANNIQUES OU BENZÉNIQUES $\text{Ar} - \text{CHOH} - \text{COH}(\text{R})\text{R}'$ A SUBSTITUANT R SATURÉ OU NON

Par

YVES LOUIS PASCAL (*)

RÉSUMÉ

La transformation sur cuivre réduit des glycols $\text{Ar} - \text{CHOH} - \text{COH}(\text{R})\text{R}'$ à 200° sous une pression de 15 mm de Hg, conduit à des cétoles- α et à des cétones principalement. L'étude de l'influence de la nature des groupements Ar, R et R' sur les rendements obtenus pour les différentes catégories de produits de la réaction, permet de proposer un mécanisme cohérent rendant compte des transformations observées.

D'autre part, diverses caractéristiques spectrales (I. R., U. V., R. M. N.) des composés furanniques obtenus sont données.

ABSTRACT

The transformation on reduced copper at 200° and under a 15 mm Hg pressure of the $\text{Ar} - \text{CHOH} - \text{COH}(\text{R})\text{R}'$ glycols leads mainly to α -ketols and to ketones. The influence of the different Ar, R and R' groups on the obtained yields for the different reaction products is studied. It enables to propose a mechanism in good agreement with the observed transformations.

Moreover, various spectral characteristics (I. R., U. V., N. M. R.) of the obtained furan compounds are given.

INTRODUCTION

Nous avons étudié dans la première partie de ce travail (1) la transformation des glycols



(avec Ar = (furyl-2)- ou phényl) sur cuivre réduit, déposé ou non sur support. Celle-ci conduit aux cétones

$\text{Ar} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{Et}$, $\text{Ar} - \text{CO} - \text{Pr}$, à la dicétone- α $\text{ArCO} - \text{CO} - \text{Et}$ et aux cétoles- α $\text{Ar} - \text{CHOH} - \text{CO} - \text{Et}$ et $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CHOH} - \text{Et}$.

Afin d'étudier l'influence des doubles liaisons éthyléniques (en particulier l'éventualité de complexes π avec le métal) et des substituants, nous avons trans-

(*) Ce travail constitue le mémoire principal de thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, soutenue le 10 novembre 1967 par M. Y. L. Pascal, devant la commission d'examen (M. WIEMANN, prési-

dent ; MM. NORMANT, MAITTE, examinateurs) à la Faculté des Sciences de Paris.

N° de dépôt au C.N.R.S. : AO 1827.

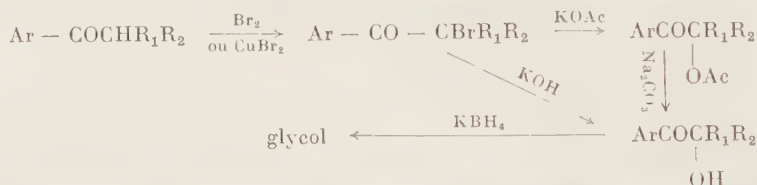
formé dans les mêmes conditions les glycols bisecondaires $\text{Ar} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{R}$ avec $\text{Ar} = (\text{furyl-2})$ - ou phényl et $\text{R} =$ radical éthylénique ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ou $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$) ou saturé ($-\text{H}, \text{CH}_3, \text{Et}, \text{Pr}, i\text{Pr}$). Nous avons aussi étudié des glycols secondaires-tertiaires $\text{Ar} - \text{CHOH} - \text{COH}(\text{CH}_3)\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Et}, -\text{CH}=\text{CH}_2$).

I. — Synthèse des glycols

1° Glycols à groupement R éthylénique. — Les glycols bisecondaires α -éthyléniques ont été préparés par réduction mixte d'un mélange équimoléculaire d'aldéhydes $\text{Ar} - \text{CHO}$ et $\text{R} - \text{CHO}$ par le zinc et l'acide acétique, en milieu aqueux à 60°. Les glycols secondaires-tertiaires



ont été obtenus dans les mêmes conditions par réduction mixte de l'aldéhyde $\text{Ar} - \text{CHO}$ et de la méthylvinyl-cétone.



L'influence de la structure des composés carbonylés utilisés a déjà été discutée dans le cas

glyoxals $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CHO}$ obtenus par oxydation sélénieuse des cétones $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CH}_3$.

II. — Transformation des glycols bisecondaires $\text{Ar} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{R}$ sur cuivre réduit

1° Glycols α -éthyléniques. — Nous avons utilisé les mêmes conditions opératoires que pour les glycols avec $\text{R} =$ vinyle (1) : passage de vapeurs de glycol sur du cuivre réduit déposé sur oxyde de chrome (6,68 g pour 25 g de support), à 200° sous une pression de 15 mm de mercure, à la vitesse de 50 g en 1,30 h environ. Les résultats obtenus ont été consignés dans le tableau I où le cas de $\text{R} =$ vinyle a été reporté pour mémoire. Il n'a pas été tenu compte du craquage (rendement de 3 p. 100 au plus en produits de coupure ArCHO , RCHO et $\text{R}'\text{CHO}$ essentiellement, où R' est le radical R hydrogéné) ni de la déshydratation (rendement inférieur à 2 p. 100). Le glycol récupéré n'est jamais hydrogéné même partiellement.

2° Glycols à radical R saturé. — Les résultats obtenus dans les mêmes conditions opératoires que ci-dessus sont résumés dans le tableau II.

On remarque l'absence de dicétone, la production beaucoup plus faible de cétons que pour R éthylénique, la grosse proportion de cétones, en particulier ArCOCH_2R , et l'apparition en quantités mesurables des hydrocarbures $\text{ArCH}=\text{CH}-\text{R}$ et $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$. Les cétones ne peuvent être considérées comme des produits de déshydratation simple, car celle-ci est réalisée à température plus haute et conduit essentiellement (2) à la cétone ArCH_2COR et à l'aldéhyde $\text{Ar}-\text{CH}(\text{R})\text{CHO}$ que nous n'avons jamais pu mettre en évidence.

III. — Transformation des glycols secondaires-tertiaires $\text{Ar} - \text{CHOH} - \text{COH}(\text{CH}_3)\text{R}$

1° Glycols à groupement R saturé. — Il se produit encore les mêmes transformations en cétones et cétons, la dicétone ne pouvant évidemment pas se former. Mais il y a complication du fait de l'isomérisation

cétolique des cétons- α tertiaires étudiée dans des cas analogues (4), et qui est très sensible à la température. Les résultats sont donnés dans le tableau III.

TABLEAU I

Les pourcentages pondéraux sont donnés par rapport au poids total de glycol utilisé (transformé ou non).

R \ Produits obtenus		Cétones		Dicétone ArCOCOR' p. 100	Cétols	
		ArCH ₂ COR' p. 100	ArCOCH ₂ R' p. 100		ArCHOHCOR' p. 100	ArCOCHOHR' p. 100
Ar = (furyl-2)-	-CH=CH ₂	9	0	27,2	14	14,4
	-CH=CH-CH ₃	5,8	5,1	13,4	26	20,9
	-C=CH ₂ CH ₃	9,3 (+ 8,9) (*)	0	16,8	12,7	18,1
Ar = phényl-	-CH=CH ₂	14,5	1,5	18,5	24	24,3
	-CH=CH-CH ₃	6,6	13,2	17,5	28,5	19,8
	-C=CH ₂ CH ₃	14,5 (+ 0,5) (*)	4,9	20,6	12,4	17,3

R' = radical R hydrogéné.

(*) cétone ArCH₂CO — C $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$

TABLEAU II

R	Produits obtenus	ArCH = CH - R + ArCH ₂ CH ₂ R p. 100	Cétones		Dicétone ArCOCOR p. 100	Cétols	
			ArCH ₂ COR p. 100	ArCOCH ₂ R p. 100		ArCHOHCOR p. 100	ArCOCHOHR p. 100
Ar = (furyl-2)-	H	Glycol thermiquement trop fragile					
	CH ₃	< 1	19,8	13,3	4,3	4,8	4,8
	Et	4,5	6	7,5	1	9	12
	Pr	4	5,5	6,3	< 1	15,8	13,6
	iPr	5,1	5	9,4	0	8,7	20,6
Ar = phényl	H	0,2	0	27,6	0	0	35,6
	CH ₃	0,05	20,4	35,4	2,8	8,6	5,9
	Et	2,7 + 0,7	11,8	56,9	0,8	6,3	6,7
	Pr	1,1 + 1,4	7,5	50	0	13	8,7
	iPr	1 + 0,6	3,6	8,2	0	16,8	10,3

TABLEAU III

Température °C Produits obtenus p. 100	R = Et				R = CH ₃	
	Ar = (furyl-2)-			Ar = phényl-	Ar = (furyl-2)-	Ar = phényl-
	160°	200°	260°	200°	200°	200°
$\text{Ar} - \text{CH} = \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{R} \end{matrix}$ (2 isomères)	2,4	3	4,9	1,3	1,3	1,3
$\text{ArC} \begin{matrix} \text{COCH}_3 \\ \text{H} \\ \text{R} \end{matrix}$	0	2,1	2,3	0,8	9,7	5,7
$\text{ArC} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{COR} \end{matrix}$	0	3,3	5,2	1,6		
$\text{Ar} - \text{CO} - \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{R} \end{matrix}$	6,5	15,2	28,1	14,8	33	23,5
$\text{Ar} - \text{C} \begin{matrix} \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{R} \end{matrix}$	0	2	8,5	0,8	4	8,4
$\text{Ar} - \text{C} \begin{matrix} \text{COR} \\ \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	0	2,2	11,7	1		
$\text{Ar} - \text{CO} - \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{R} \end{matrix}$	18,6	20,8	20,5	17,7	29,2	18,4

Il y a intérêt à opérer vers 200° afin d'avoir un rendement intéressant et des problèmes de séparation pas trop difficiles.

2° Glycols à groupement R vinylique. — Les produits obtenus sont encore de mêmes types. Mais le nombre d'isomères des cétones et cétoles augmente car la double liaison peut migrer, et de plus il y a des isomères géométriques. La séparation de tous les corps par distillation ou chromatographie gazeuse préparative devient alors trop ardue d'autant plus que ce sont des composés instables. La R. M. N. et l'I. R. permettent de distinguer des groupes :

Tous ces corps semblent se former, d'après les spectres des mélanges (I. R. = νCO conjugué ou non, νOH ; R. M. N. = les protons des cycles furanniques des

composés en $\text{Ar} - \text{C} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CH} \end{matrix}$ forment un système AA'X ou ABX ; ceux des composés en $\text{Ar} - \text{CO} - \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \end{matrix}$ forment un système AMX très différent).

Dans le tableau IV, nous nous sommes contentés de donner les rendements approximatifs de ces diverses catégories de corps. Seuls les principaux ont été isolés et étudiés, à savoir :



de cétones en $\text{Ar} - \text{C} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CH} \end{matrix}$ (composés possibles $\text{Ar} - \text{C} \begin{matrix} \text{COCH} = \text{CH}_2 \\ \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, $\text{Ar} - \text{C} \begin{matrix} \text{COCH}_3 \\ \text{H} \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{matrix}$, $\text{Ar} - \text{C} \begin{matrix} \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{matrix}$ cis et trans),

de cétones en $\text{Ar} - \text{CO} - \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \end{matrix}$ ($\text{Ar} - \text{CO} - \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{matrix}$, $\text{Ar} - \text{CO} - \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{matrix}$ cis et trans),

de cétoles en $\text{Ar} - \text{C} \begin{matrix} \text{CO} - \text{OH} \\ \text{CH} \end{matrix}$ ($\text{Ar} - \text{C} \begin{matrix} \text{COCH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{matrix}$, $\text{Ar} - \text{C} \begin{matrix} \text{COCH} = \text{CH}_2 \\ \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$), et $\text{Ar} - \text{CO} - \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{matrix}$.

et surtout

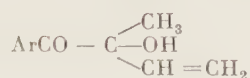
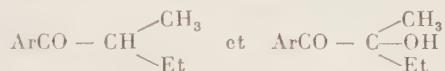


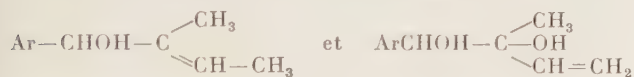
TABLEAU IV

Produits obtenus p. 100	Température °C			Ar = phényl-
	160°	200°	250°	
$\text{ArCH} = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	4	3,4	3,4	10,6
Cétones en $\text{Ar} - \text{C} \begin{array}{l} \text{CO-} \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	5	3,5	2,4	2
Cétones en $\text{ArCO} - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	3	3	1	5,3
Cétols	16	10,4	3	19,5

Dans le cas où Ar = (furyl-2)-, l'étude des mélanges obtenus est encore compliquée par hydrogénation en présence de nickel de Raney ou de charbon palladié car le nombre de composés augmente par suite d'hydrogénation et d'hydrogénolyse partielle du cycle furannique, de réduction partielle des carbonyles. On retrouve dans les spectres de R. M. N. les raies caractéristiques de



(obtenus purs par ailleurs à partir du glycol saturé). L'action de KBH_4 permet de reconnaître les spectres de



provenant de



Dans le cas où Ar = phényl, il se forme des composés saturés dans la transformation sur cuivre ($\text{PhCH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COEt} \end{array}$) en particulier, avec un rendement de 0,5 p. 100; dans les produits d'hydrogénation en présence de charbon palladié du mélange des cétons insaturés, on distingue $\text{Ph} - \text{C} \begin{array}{l} \text{COEt} \\ \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (15 p. 100 du mélange des cétons).

Finalement, le seul intérêt de la transformation des glycols étudiés dans ce paragraphe est la préparation

et l'isolement des cétons $\text{ArCO} - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$ et sa contribution à la mise au point du mécanisme de la réaction.

Afin de chercher des conditions plus commodées, nous avons fait varier la température (tableau IV), la masse de catalyseur (tableau V) et aussi opéré sur 14 g de cuivre réduit à 250° par H_2 , obtenu à partir de 50 g de formiate tétrahydraté et non déposé sur support d'oxyde de chrome (tableau VI).

TABLEAU V

Produits obtenus p. 100 (**)	Poids de Cr_2O_3 (*) en g		$t = 200^\circ$			$t = 160^\circ$	
	25	12,5	6,25	25	12,5	25	12,5
$\text{ArCH} = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	3,1	3,1	2,2	4	3,7		
Cétones en $\text{Ar} - \text{C} \begin{array}{l} \text{CO-} \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	3,5	2,5	1	5	4		
Cétones en $\text{ArCO} - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	3	2	1,7	3	1		
Cétols	10,4	13,5	6,4	16	8		

(*) Composition du catalyseur = pour 25 g d'oxyde de chrome, $2 \times 100 \text{ cm}^3$ de solution cuivrique ammoniacale.
(**) Ar = (furyl-2)-.

TABLEAU VI

Produits obtenus p. 100 (*)	Température °C		
	160°	200°	250°
$\text{ArCH} = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	2,5	2,4	0,4
Cétones en $\text{Ar} - \text{C} \begin{array}{l} \text{CO-} \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	2	0,7	0,3
Cétones en $\text{Ar} - \text{CO} - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	2	1	
Cétols	10,8	9,5	0,8

(*) Ar = (furyl-2)-.

Donc pour obtenir le plus commodément le cétoal
 $\text{ArCO} - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array}$, il faut opérer avec sur du
 cuivre déposé sur Cr_2O_3 vers 160° .

IV. — Discussion des résultats

1° **Cas des glycols bisecondaires saturés.** — La transformation des glycols $\text{ArCHOH} - \text{CHOH} - \text{R}$ avec R saturé, sur cuivre réduit, conduit à la formation de cétones saturées ArCOCH_2R , ArCH_2COR , des cétoal ArCOCHOHR et ArCHOHCOR , d'un peu de dérivés éthyléniques $\text{ArCH} = \text{CH} - \text{R}$ et saturés $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{R}$. On remarque l'absence de dicétone. Les cétones obtenues ne peuvent être considérées comme provenant de la déshydratation simple du glycol avec départ initial

d'hydroxyle, ni par le support à la température considérée (comme le montrent des essais à blanc), ni par le cuivre. En effet, s'il en était ainsi, on devrait avoir l'aldéhyde de transposition pinacolique (2) que nous n'avons jamais isolé.

Les deux groupements CHOH sont soumis aux influences différentes de Ar et R qui orientent sensiblement la transformation du glycol. Quand on remplace le noyau furannique par le noyau benzénique, on favorise la formation de cétones, et relativement beaucoup plus celle de ArCOCH_2R . D'autre part un radical R plus donneur améliore le rendement en cétone ArCH_2COR . Il semble donc que le carbonyle apparaisse en α du radical le plus donneur. Or les mécanismes proposés (5) de déshydrogénation sur cuivre du groupement CHOH admettent la rupture de C — H ou de O — H par adsorption (fig. 1) :

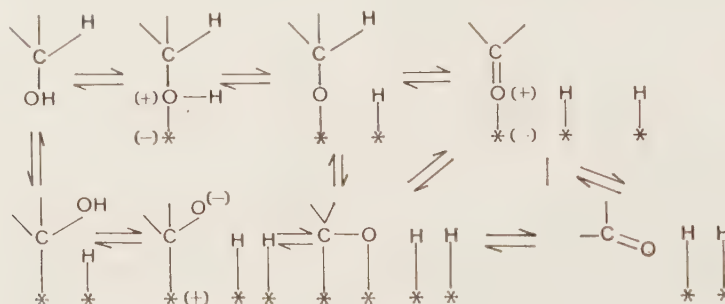


FIG. 1.

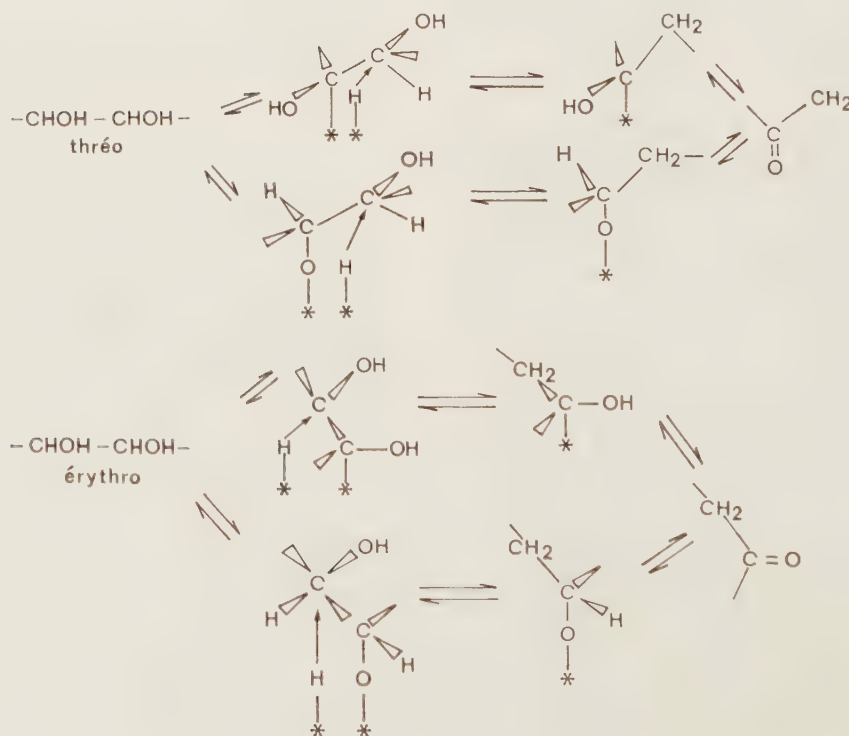


FIG. 2.

On peut expliquer par un tel mécanisme la formation des cétoles. Dans ce cas il est difficile de voir quel est le groupement CHOH déshydrogéné, car il peut y avoir isomérisation cétoleque ultérieure conduisant au cétole le plus stable.

Le cuivre est couvert alors d'espèces H adsorbées qui peuvent agir comme des ions hydrures et se substituer aux hydroxyles du groupe alcool non adsorbés (fig. 2).

D'après ce qu'on a vu plus haut, le groupement adsorbé est celui en α du radical le plus donneur, et le OH s'en va du côté du radical le moins donneur, ou le plus accepteur, ce qui est en accord avec un mécanisme de substitution nucléophile avec départ induit du radical électrophile substitué.

Sous l'effet des nombreuses espèces H adsorbées, il y a aussi départ du 2^e hydroxyle, ou hydrogénation du carbure $\text{ArCH}=\text{CH}-\text{R}$ formé par enlèvement des deux OH, donnant un peu de carbure $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{R}$.

2° Cas des glycols bisecondaires éthyléniques. —

a) Généralités. — La transformation des glycols $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{R}$ avec R éthylénique sur cuivre réduit, conduit à la formation des cétones $\text{ArCOCH}_2\text{R}'$ (R' étant le radical R saturé), $\text{ArCH}_2\text{COR}'$, de la dicétone $\text{ArCOCOR}'$, des cétoles $\text{ArCOCHOHR}'$ et $\text{ArCHOHCOR}'$. Il ne se forme ni glycol aromatique à chaîne saturée $\text{ArCHOH}-\text{CHOH}-\text{R}'$, ni produit de déshydratation du glycol éthylénique. Des essais à blanc ont montré que le support était sans action à la

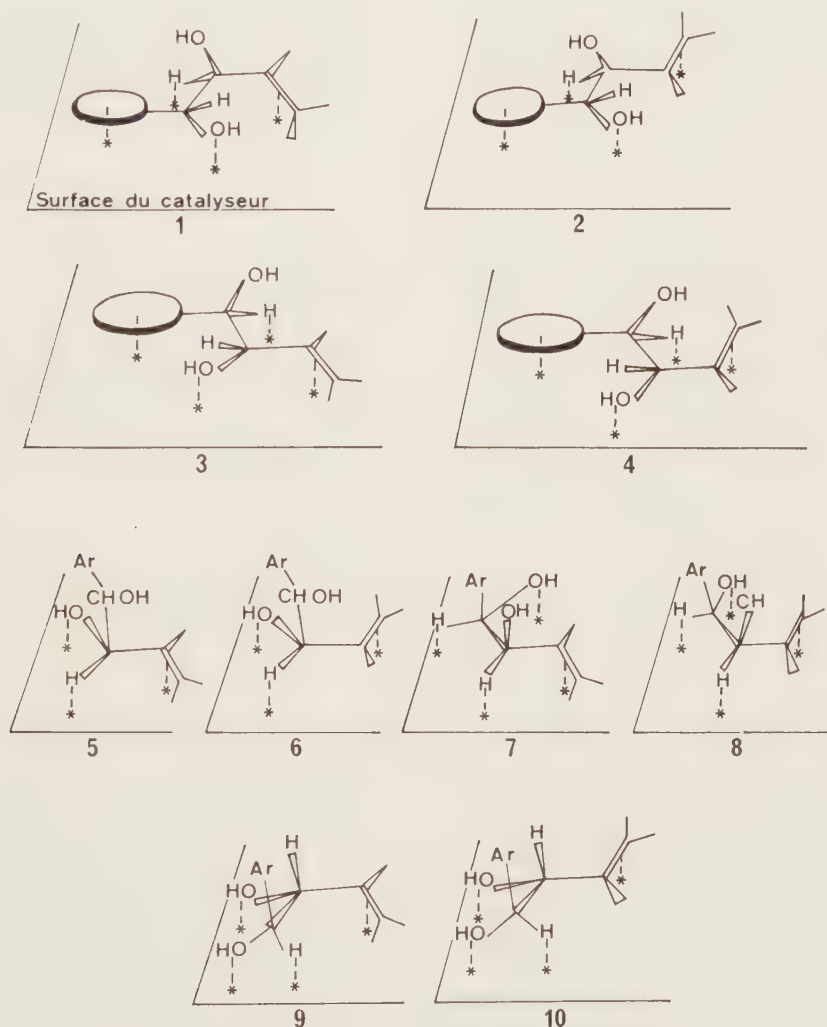


FIG. 3. — Glycols à configuration érythro (un isomère optique).

Les pointillés ne représentent pas des liaisons effectives mais des possibilités géométriques. Pour avoir les conformations superficielles de l'antipode optique, il suffit de faire une symétrie par rapport au plan représentant schématiquement la surface du catalyseur. Les conformations superficielles des isomères thréo sont obtenues en permutant H et OH sur un des groupements alcool de chacune des conformations précédentes.

température choisie. Donc les cétones obtenues ne peuvent être considérées comme provenant de la déshydratation simple du glycol saturé, ni de l'hydrogénation des produits de déshydratation du glycol éthylénique, d'autant plus que, s'il en était ainsi, on devrait avoir surtout l'aldéhyde de transposition pinacolique (2), qui ne se forme pas. On doit donc admettre que la déshydrogénation des groupements alcools s'accompagne automatiquement de l'hydrogénation de la double liaison éthylénique par un mécanisme ne mettant en jeu qu'une molécule. Il faut pour cela que la liaison éthylénique soit adsorbée chaque fois par le cuivre. Cette hypothèse est en accord avec l'observation que la durée de contact des vapeurs de glycol éthylénique est longue (environ 30 minutes), alors qu'elle est très courte avec celles de glycol à radical R saturé. On sait d'autre part que les liaisons éthyléniques donnent des complexes π solides, avec les espèces Cu^+ en particulier, lesquelles peuvent être créées localement par l'adsorption d'un groupement alcool ou interaction entre Cu

b) **Formation des cétoles.** — A l'aide des modèles moléculaires, il est possible de voir les conformations de la molécule de glycol les plus favorables à l'adsorption des pôles intéressés, étant entendu que l'arrachement d'hydrogène modifie la structure de la molécule, mais sans toutefois la retourner ou la tordre de façon sensible (fig. 3).

Il existe donc des possibilités d'adsorption simultanée de la double liaison éthylénique et d'au moins un des groupements alcools (celui en α de cette liaison). On peut alors avoir des espèces adsorbées du type π -allyliques (fig. 4).

Dans le mécanisme représenté par la figure 4, les formules écrites doivent être considérées comme des formes limites, car les adsorptions successives des divers pôles, les enlèvements d'atome H, le décollement des groupements CH_3 puis Et après saturation..., provoquent un mouvement de roulement plus ou moins continu de la molécule sur la surface du catalyseur. Un tel mécanisme conduit donc au cétole $\text{ArCHOHCOR}'$

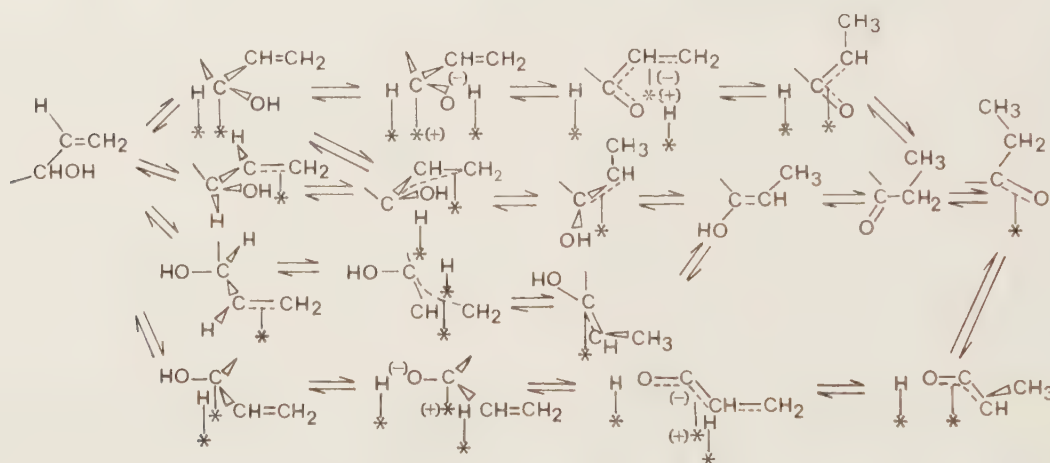
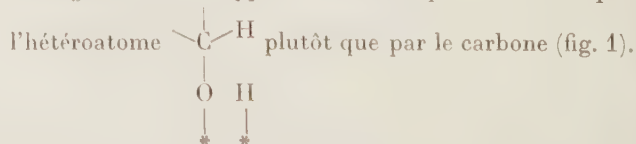


FIG. 4. — Les autres possibilités sont données par symétrie par rapport à la surface du catalyseur (isomères optiques) et par permutation de H et OH sur le groupement CHOH (isomères de configuration).

et le support. De plus, le cuivre métallique peut aisément faire passer un électron $3d$ sur une orbitale $4s$ ou $4p$ à cause du recouvrement des bandes correspondantes, ce qui explique l'adsorption des liaisons éthyléniques.

Par contre, le cycle aromatique ne semble pas participer directement au mécanisme superficiel, comme nous le montrerons dans la partie suivante,

qui peut s'isomériser ensuite. On obtient des espèces analogues si on suppose une adsorption initiale par



Les cétoles peuvent encore dériver de la formation de leur énediol commun (fig. 5).

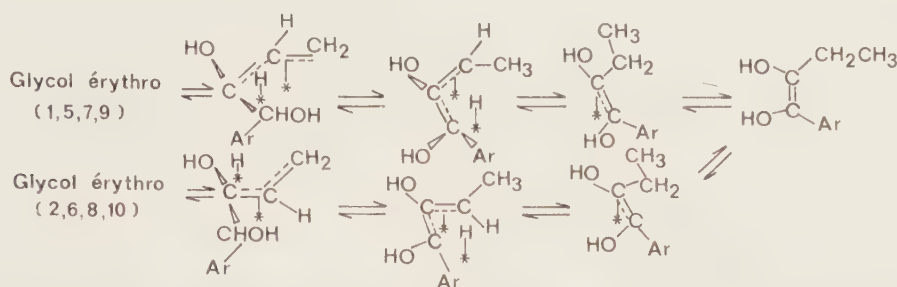
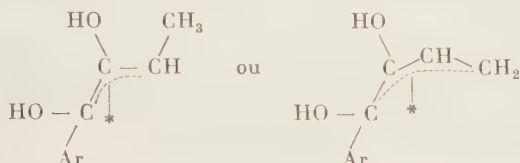


FIG. 5. — Le glycol de configuration érythro donne lieu à des espèces semblables. Pour les tracer, il suffit de permuter H et OH sur un des groupements CHOH ; on obtient donc l'enediol

$$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{Et} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ar} \quad \text{OH} \end{array}$$

c) **Formation de la dicétone.** — La dicétone ne peut se former que si le groupement R est éthylénique ; ceci peut être dû à l'existence d'espèces transitoires adsorbées planes telles que :



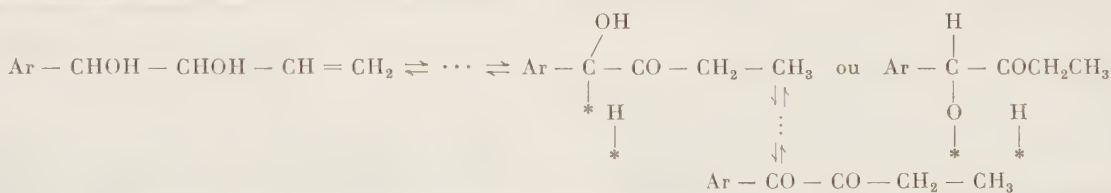
où la déshydrogénation des deux hydroxyles est alors possible. On peut aussi imaginer deux étapes déshydrogénant successivement les deux groupements CHOH , l'adsorption du deuxième étant la conséquence (par exemple par basculement) de la désorption du premier déjà déshydrogéné :

La liaison éthylénique ayant tendance à consommer en priorité les hydrogènes adsorbés, qui sur cuivre et à la pression utilisée ne peuvent être très abondants, une telle éventualité est peu importante, ce qui explique la faible quantité de cétones formée, au contraire de ce qui se passe dans le cas des glycols saturés. On voit d'autre part que l'hydrogénolyse ne nécessite pas l'adsorption de la liaison éthylénique lorsqu'il y a gêne (cas du groupement isopropényle), et il peut aussi y avoir formation de cétone éthylénique



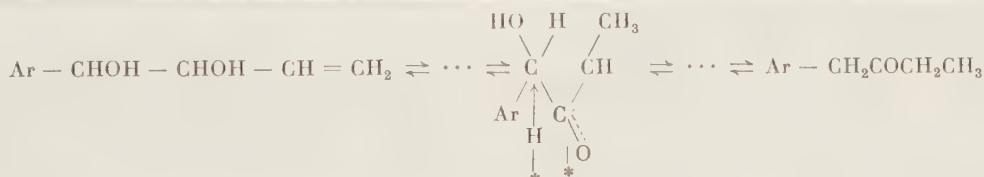
surtout si le OH en α du noyau aromatique est facilement substituable par H (cas de Ar = (furyl-2)-).

e) **Rôle des substituants.** — Le remplacement du noyau

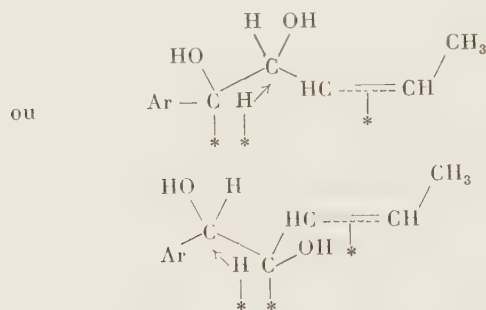


d) **Formation des cétones.** — Les cétones peuvent être formées comme dans le cas vu plus haut par substitution d'un hydroxyle par un hydrogène :

furannique par un noyau benzénique favorise la formation relative de cétone $\text{ArCOCH}_2\text{R}'$, ce qui indique une adsorption renforcée du CHOH en α du noyau le plus



donneur ou le moins accepteur. Pour expliquer les pourcentages relatifs des cétones et cétoles isomères, il faut considérer la rivalité des influences de Ar et R sur les $\angle$ CHOH. Le mécanisme par complexes π ou π -allyliques, ainsi que le pouvoir donneur plus grand de la liaison éthylnique conduisent de préférence aux dérivés $\text{ArCH}_2\text{CO} - \text{R}'$ et $\text{ArCHOH} - \text{CO} - \text{R}'$, ce qui est bien le cas pour les cétones et est masqué par l'équilibre de cétoisation pour les cétoles. Cependant, la fixation d'un méthyle en bout de chaîne éthylnique, augmentant le pouvoir donneur ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), si elle favorise bien la formation de cétole $\text{ArCHOHCOR}'$, augmente aussi notablement celle de cétone $\text{ArCOCH}_2\text{R}'$. On peut penser que dans ce dernier cas la liaison $\text{C}=\text{C}$ est alors assez polaire pour donner une liaison π solide sans qu'il soit nécessaire de la renforcer en un système π -allylique. La substitution de OH par un ion hydrure est alors possible sur les deux positions dès qu'un $\angle$ CHOH est adsorbé aussi :



Lorsque le méthyle est situé en α du groupement $\angle$ CHOH ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), il augmente beaucoup moins $\delta(+)$ $\delta(-)$

la polarité de la double liaison d'une part, et oblige d'autre part le $\angle$ CHOH en α à s'adsorber par son effet stérique. On retrouve alors une prépondérance de la forme $\text{ArCH}_2\text{COR}'$. Dans ce cas, on voit même que la liaison éthylnique n'est pas nécessairement adsorbée solidement puisqu'on obtient aussi la cétone



3° Cas des glycols secondaires-tertiaires. — Les glycols $\text{ArCHOH} - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{R} \\ \text{OH} \end{array}$ à radical R saturé, à tem-

pérature assez basse, ne sont évidemment déshydrogénés que par leur groupement alcool secondaire pour

donner les cétoles $\text{ArCOC} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{R} \\ \text{OH} \end{array}$. La substitution du OH tertiaire par un ion hydrure est encore possible et conduit à la cétone $\text{ArCOC} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{R} \\ \text{H} \end{array}$. Le fait qu'il n'y ait

pas de formation d'alcool $\text{ArCH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{R} \\ \text{OH} \end{array}$ est en accord

avec les mécanismes proposés qui admettent l'utilisation des hydrogènes de la molécule et la nécessité d'adsorption d'un pôle de la molécule pour que la substitution du OH ait lieu. A plus haute température, les transpositions possibles compliquent le phénomène. Là encore, la cétone ne dérive pas de la déshydratation simple du glycol car il ne se forme pas de produits de transposition pinacolique qui devraient dominer (2). Dans le cas où R est le groupement vinyle, le groupement alcool tertiaire ne peut être déshydrogéné en cétone s'il n'y a pas en même temps transposition du méthyle.

A cause de l'encombrement stérique du groupement alcool tertiaire, les positions superficielles initiales favorables du glycol sont les suivantes (fig. 6) en admettant l'adsorption de la liaison éthylnique :

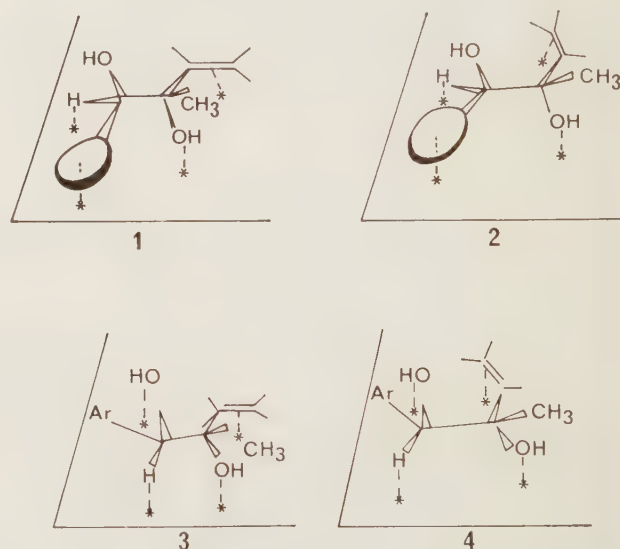
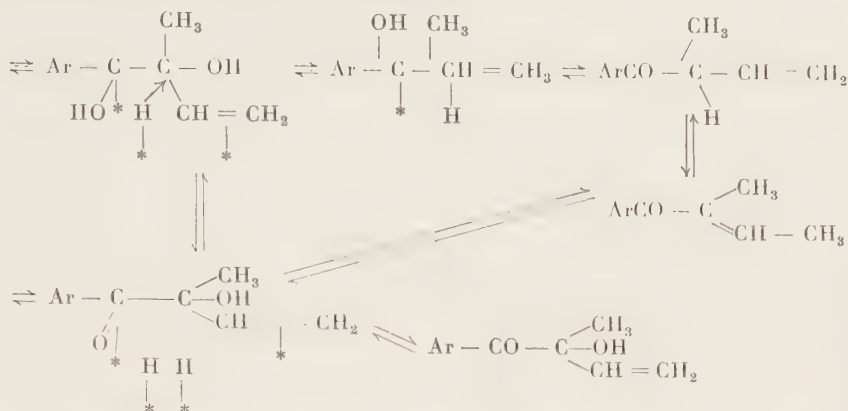


FIG. 6. — Pour la configuration érythro, on permute H et OH du $\angle$ CHOH. Le cas des antipodes optiques est obtenu par symétrie.

Des réactions possibles sont alors, entre autres :

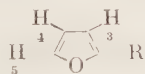


Cependant il est plus logique de supposer que l'adsorption simultanée des deux pôles indépendants ($C = C$ et CHOH) a peu de chances de se produire, car la liaison éthylénique n'est pas polaire, est trop encombrée pour qu'elle puisse s'adsorber assez longtemps et que le CHOH ait la possibilité de se fixer en même

temps. Ainsi, quand la liaison éthylnique est fixée elle ne peut être hydrogénée par manque d'hydrogène adsorbé dans le voisinage ; quand le groupement alcool secondaire est adsorbé, il se déshydrogène, mais l'hydrogène libéré ne peut hydrogéner la liaison éthylnique non adsorbée, et ne peut que se dégager ou se substituer à l'hydroxyle tertiaire.

V. -- Caractéristiques spectroscopiques des principaux dérivés furanniques obtenus

1° Spectres de R. M. N.— Les raies caractéristiques des protons de la chaîne sont données dans la partie expérimentale. Le tableau VII donne celles des protons du cycle furannique, numérotés comme les carbones correspondants.



Comme nous l'avons publié (6), le déplacement chimique du proton H_4 , non perturbé par l'anisotropie magnétique du groupement R, permet une classification très fine des pouvoirs donneur et accepteur globaux des différents substituants R. Un groupement R accepteur déplace les signaux vers les champs faibles, un groupement R donneur vers les champs forts, par modification de la densité électronique locale autour des protons, ce qui pour ceux-ci est le facteur prépondérant (en corrigeant des effets d'anisotropie magnétique). On remarque aussi que les protons furanniques donnent un système AMX pour des radicaux R à fort pouvoir donneur ou accepteur, ABX et AA'X si ceux-ci sont faibles ou nuls, abstraction faite des couplages possibles entre les protons du cycle et de R.

Ce phénomène, bien plus visible que pour les protons

benzéniques, permet au premier regard d'avoir une idée de la nature de R .

Les constantes de couplage sont aussi légèrement sensibles à la nature de R (34) = quand le pouvoir donneur augmente, J_{34} diminue de 3,6 à 3,15, J_{35} augmente de 0,70 à 0,9 et J_{45} augmente de 1,7 à 1,9. Dans le cas des systèmes AA'X, le signal de H_5 est un triplet et celui de H_4 et H_3 un doublet. Ceci ne signifie nullement que $J_{35} = J_{45}$ mais que $\frac{1}{2}(J_{AX} - J_{BX})/J_{AB}$ est petit (7); en effet, $\frac{1}{2}(1,8 - 0,8)/3,4 = 0,15$.

Les spectres des cétoles ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$) — CO — CHOH — R'' dans CCl_4 présentent un couplage ($J \simeq 6,5$ Hz) entre l'hydroxyle et le proton sur le même carbone, à condition que le cétole soit très pur et fraîchement recristallisé. Ce couplage disparaît avec addition d'un peu d'acide trifluoroacétique. Il s'agit donc d'une stabilisation de l'état du proton hydroxylique par chélation (tableau VIII).

De plus, pour les groupes $-\text{CH}_2-$ en α du groupement $-\text{CHOH}-$, les deux protons ne sont pas équivalents, ce qui indique l'existence de rotation gênée et de conformations privilégiées qui persistent même en absence de

TABLEAU VII

R	Système	δH_3	δH_4	δH_5	J_{34}	J_{35}	J_{45}
$-\text{CO}-\text{CHO}$ $-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$ $-\text{CO}-\text{CO}-\text{Et}$ $-\text{CO}-\text{CO}-\text{Pr}$ $-\text{CO}-\text{CO}-i\text{Pr}$	AMX	7,70 7,61 7,60 7,55 7,53	6,61 6,58 6,61 6,54 6,58	7,80 7,70 7,80 7,71 7,75	3,6 3,60 » » »	0,70 0,75 » » »	1,7 1,7 » » »
$-\text{CO}-\text{CH}(\text{OH})_2$ $-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ $-\text{CO}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ $-\text{CO}-\text{CHOH}-\text{Et}$ $-\text{CO}-\text{CHOH}-\text{Pr}$ $-\text{CO}-\text{CHOH}-i\text{Pr}$	AMX	7,43 7,37 7,33 7,27 7,22 7,28	6,55 6,65 6,63 6,58 6,54 6,58	7,70 7,68 7,67 7,63 7,56 7,62	3,50 3,65 3,6 » » »	0,70 0,75 0,8 » » »	1,70 1,75 1,70 » » »
$-\text{CO}-\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $-\text{CO}-\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Et} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $-\text{CO}-\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	AMX	7,31 7,36 7,31	6,52 6,57 6,54	7,58 7,62 7,59	» » »	» » »	» » »
$-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Br}$ $-\text{CO}-\text{CHBrCH}_3$ $-\text{CO}-\text{CHBrEt}$ $-\text{CO}-\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array}$		7,31 7,33 7,35 7,33	6,59 6,61 6,61 6,50	7,68 7,68 7,68 7,56	3,6 » » »	0,75 » » »	1,7 » » »
$-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OAc}$ $-\text{CO}-\text{CH}(\text{OAc})-\text{CH}_3$ $-\text{CO}-\text{CH}(\text{OAc})-\text{Et}$ $-\text{CO}-\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{OAc} \end{array}$	AMX	7,20 7,21 7,25 7,16	6,52 6,50 6,56 6,49	7,60 7,60 7,65 7,54	3,6 » » »	0,75 » » »	1,7 » » »
$-\text{CHO}$ $-\text{CO}-\text{CH}_3$ $-\text{CO}-\text{Et}$ $-\text{CO}-\text{Pr}$ $-\text{CO}-i\text{Pr}$ $-\text{CO}-\text{Bu}$ $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $-\text{CO}-\text{CH}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Et} \end{array}$ $-\text{CO}-\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	AMX	7,23 7,41 7,10 7,10 7,13 7,04 7,06 7,25 7,00	6,61 6,53 6,52 6,50 6,52 6,45 6,45 6,58 6,45	7,72 7,57 7,56 7,55 7,57 7,46 7,48 7,70 7,53	3,50 3,55 » » » » » » »	0,75 0,8 » » » » » » »	1,65 1,7 » » » » » » »
$-\text{CHOH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ $-\text{CHOH}-\text{CO}-\text{Et}$ $-\text{CHOH}-\text{CO}-\text{Pr}$ $-\text{CHOH}-\text{CO}-i\text{Pr}$	AA'X	6,30 6,30 6,30 6,32	6,30 6,30 6,30 6,32	7,33 7,33 7,34 7,36	$J_{35} + J_{45} = 2,7$		

TABLEAU VII (suite).

R	Système	δH_3	δH_4	δH_5	J_{34}	J_{35}	J_{45}
$\begin{array}{l} \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \\ - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \\ - \text{C} - \text{Et} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{COEt} \\ \\ - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	AA'X	6,29	6,29	7,31			
$\begin{array}{l} - \text{CH}_2\text{OH} \\ - \text{CHOH} - \text{CH}_3 \\ - \text{CHOH} - \text{Et} \\ - \text{CHOH} - \text{Pr} \\ - \text{CHOH} - i\text{Pr} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{CHOH} - \text{CH} \\ \\ \text{Et} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{CHOH} - \text{CH} \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{CHOH} - \text{C} \\ \\ \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$	ABX	6,19 6,13 6,17 6,15 6,13	6,25 6,22 6,25 6,25 6,23	7,30 7,25 7,31 7,30 7,25	3,2 3,2 » » »	0,90 0,85 » » »	1,8 1,75 » » »
$\begin{array}{l} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}_3 \\ - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{Et} \\ - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{Pr} \\ - \text{CHOH} - \text{CHOH} - i\text{Pr} \\ - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \\ - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{CHOH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{CHOH} - \text{C} - \text{Et} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{CHOH} - \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	AA'X	6,30 6,28 6,27 6,24 6,25 6,23 6,25	6,30 6,28 6,27 6,24 6,25 6,23 6,25	7,35 7,32 7,30 7,28 7,29 7,26 7,30	$J_{35} + J_{45} = 2,7$		
$\begin{array}{l} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3 \\ - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{Et} \\ - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{Pr} \\ - \text{CH}_2 - \text{CO} - i\text{Pr} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{C} \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{CH} \\ \\ \text{COCH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{CH} \\ \\ \text{COEt} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{Et} \\ \\ - \text{CH} \\ \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	ABX	6,13 6,13 6,13 6,12	6,25 6,25 6,25 6,25	7,27 7,29 7,28 7,29	3,25	0,85	1,85

TABLEAU VII (fin).

R	Système	δH_3	δH_4	δH_5	J_{34}	J_{35}	J_{45}
$-\text{CH}=\text{CH}-\text{Et}$ $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Pr}$ $\text{CH}=\text{CH}-i\text{Pr} \left\{ \begin{array}{l} \text{cis} \\ \text{trans} \end{array} \right.$ $-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Et} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ABX	6,0 6,08 6,10	6,18 6,23 6,25	7,12 7,24 7,20 7,28	Constantes de couplage difficiles à mesurer (2 isomères, recouvrement des signaux éthyléniques).		
	AA'X	6,05 6,08 6,25	6,25 6,25 6,25	7,24 7,23 7,33			
$-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{Et}$ $-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{Et} \\ \text{OH} \end{array}$		6,00 6,10	6,18 6,20	7,22 7,22	3,15 »	0,9 »	1,85 »
$-\text{CH}_3 (*)$ $-\text{Et}$ $-\text{Pr}$ $-\text{Bu}$ $-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	AMX	5,88 5,92 5,90 5,90 5,90	6,18 6,21 6,18 6,18 6,18	7,21 7,23 7,20 7,20 7,22	3,15 » » » »	0,9 » » » »	1,9 » » » »

(*) En accord avec (11).

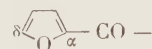
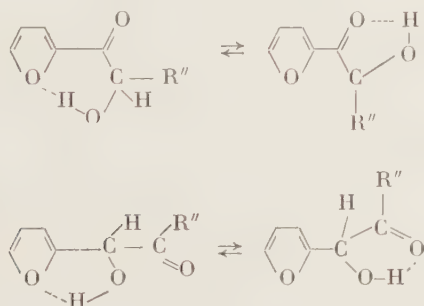
TABLEAU VIII

R''	Signal de H_a		Signal de H_b		J_{ab}	J_{ac}
	sans acide	avec acide	sans acide	avec acide		
$-\text{H}_a$	doublet	singulet	triplet	singulet	5	
$-\text{CH}_3_c$	quintuplet	quadruplet	doublet	singulet	6,4	6,8
$\begin{array}{c} H_c \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ H_{c'} \end{array}$	sextuplet	quadruplet	doublet	singulet	6,5	$J_{ac} = 4,3$ $J_{ac'} = 6,8$
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{CHOH}$ $\begin{array}{c} a \quad b \\ \quad \\ H_c \quad H_{c'} \end{array}$	sextuplet	quadruplet	doublet	singulet	6,4	$J_{ac} = 7,3$ $J_{ac'} = 3,6$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_c \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	quadruplet	doublet	doublet	singulet	6,6	3,1

chélation stable (milieu acide) dans un espace rendu magnétiquement asymétrique par le CHOH asymétrique. Les cétoles isomères $(C_4H_3O)-CHOH-CO-R''$ présentent aussi un tel couplage entre le proton et le proton hydroxylique portés sur le même carbone (système AB, $J_{ab} \simeq 4,5$ Hz, se transformant en deux singulets en milieu acide), mais ce couplage est très fugace, sans doute à cause de la difficulté d'avoir ces cétoles parfaitement purs. Les cétoles benzéniques correspondants ne présentent pas ces caractères. Donc on pourrait supposer que la chélation assez stable existant pour les composés furanniques se fait plutôt entre le cycle furannique et l'hydroxyle, ce qui est géométriquement plus facile qu'avec le carbonyle contigu lorsque l'hydroxyle est en position β par rapport au cycle, ou aussi facile lorsque l'hydroxyle est en α du cycle, comme le montre l'examen des modèles moléculaires; mais avec en plus dans le premier cas, stabilisation du fait de la planéité favorisée par la conjugaison du noyau avec le carbonyle (les deux oxygènes cétonique et hétérocyclique étant les plus éloignés possible, et la chélation du OH se faisant avec l'oxygène hétérocyclique).

Les deux méthyles des groupements isopropyles des cétoles isomères $ArCOCHOHCH(CH_3)_2$ et $ArCHOHCO-CH(CH_3)_2$, tant furanniques que benzéniques, ne sont pas équivalents magnétiquement, sans doute toujours à cause de conformations privilégiées dues à la chélation, dans un espace rendu magnétiquement asymétrique par la présence du groupement alcool secondaire asymétrique (8).

Mais les alcools $(C_4H_3O)CHOHR''$ et $(C_4H_3O)CH_2CHOHR''$ ne montrent pas en R. M. N. de couplage analogue à celui des cétoles et on peut alors douter que la chélation avec le cycle, bien qu'existant (9), soit suffisante pour faire apparaître le couplage $CH-OH$ en R. M. N. L'existence du carbonyle en α du groupement alcool semble nécessaire, et le couplage mesuré est peut-être la résultante de ceux correspondant aux conformations en équilibre suivantes :



L'étude du phénomène à température basse et variable, et concentration variable, devrait pouvoir donner des renseignements.

A cette exception près, les spectres des chaînes latérales des composés correspondants furanniques et benzéniques sont très voisins.

2° Spectres I. R. — Les spectres I. R. des principales séries obtenues sont consignés dans le tableau IX. L'attribution des raies furanniques a été faite suivant les règles connues (2). Les plus sûres et les plus caractéristiques paraissent être les suivantes : le triplet (parfois mal séparé) vers $3\,125\text{ cm}^{-1}$, les vibrations de valence du cycle vers $1\,570\text{ cm}^{-1}$, $1\,470\text{ cm}^{-1}$, les vibrations de déformation vers 920 , 885 , 800 et surtout 770 cm^{-1} . Il y a ambiguïté dans la région $1\,400-1\,000\text{ cm}^{-1}$, qui peut plus ou moins être levée par l'étude de l'évolution des raies pour une même série de composés homologues.

3° Spectres U. V. — Les spectres U. V. pris dans l'hexane des principaux composés obtenus figurent dans le tableau X, montrent un plateau bosselé vers 225 n. m. attribuable au noyau furannique, et les bandes dues aux transitions caractéristiques des carbonyles. Les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des carbonyles conjugués avec le noyau furannique sont bien visibles vers 270 n. m. et indiquent une conjugaison importante ($\epsilon \simeq 15\,000$), ce qui montre que la coplanéité est bien réalisée entre CO et le noyau. La longueur d'onde du maximum montre que la règle de Fieser reste applicable si on traite le système $(C_4H_3O)-CO-$ comme une diénone transoïde substituée en α et δ du carbonyle (par un atome d'oxygène), ce qui est en accord avec des constatations déjà mentionnées (10).

Les dicétones- α furanniques présentent l'absorption caractéristique vers 420 n. m. , légèrement plus intense et à longueur plus élevée que celle des dicétones benzéniques correspondantes. Ce résultat signifie (27) que le système des deux carbonyles est plus plan que celui des dicétones- α benzéniques pour lesquelles l'angle dièdre est compris entre 70° et 110° ($\lambda \leq 400\text{ n. m.}$).

TABLEAU IX

Spectres I. R. des acétates $(C_4H_9O) - CO - C \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} - OCOCH_3$

Conditions	R ₁	R ₂	ν_{CO}	ν_{CO} ester	Valence C — H	Valence cycle	Déformation plane C — H	Pulsation cycle	Déformation gauche C — H	Déformation plane du cycle
Liquide	H	H	1 692 F	1 745 F	3 125 f	1 570 F 1 468 F 1 372 F	1 460 F 1 078 F	1 021 F	912 F 880 F 837 m	765 F
Liquide	CH ₃	H	1 689 F	1 739 F	3 125 f	1 568 F 1 467 F 1 370 F	1 466 f 1 082 m	1 018 F	901 m 883 F (845) m	767 fF
Dans KBr	CH ₃	CH ₃	1 677 F	1 733 F	3 125 f	1 560 m 1 466 F 1 374 F	1 446 F 1 084 m	1 015 F	915 m 886 m 825 F	769 F
Dans KBr	Et	H	1 670 F	1 736 F	3 125 f	1 560 m 1 466 F 1 378 F	1 471 m 1 087 m	1 022 m	920 F 880 m 827 F	725 m

triplet
mal résolu

Spectres I. R. des dicétones $(C_4H_9O) - CO - CO - R'$.

Conditions	R'	ν_{CO}^1	ν_{CO}^2	Valence C — H	Valence cycle	Déformation plane C — H	Pulsation cycle	Déformation gauche C — H	Déformation plane du cycle
Liquide	H	1 724 m	1 675 F	3 125 m	1 467 F 1 389 m 1 226 f	1 165 m 1 082 m	1 021 F	916 F 883 F 839 f	766 F
KBr	CH ₃	1 715 m	1 664 F	3 125 f	1 467 m (1 380) m 1 229 f	1 161 m 1 080 m	1 032 F	933 m 888 m 352 m	784 F
Liquide	Et	1 716 m	1 656 F	3 125 m	1 458 F (1 383) m 1 225 f	(1 153) f 1 884 m	1 021 F	928 F 870 F 838 F	769 F
Liquide	Pr	1 713 m	1 658 F	3 125 f	1 462 F (1 383) m 1 228 f	1 153 f 1 082 m	1 021 F	943 F 886 F 857 m	769 F
Liquide	iPr	1 712 m	1 664 F	3 125 m	1 462 F (1 387) m 1 227 f	1 163 1 081 m	1 021 F	954 F 892 F (848) m	772 F

triplet
mal résolu

N. B. Les fréquences entre parenthèses correspondent à des pics mal résolus ou à des épaulements.

TABLEAU IX (suite).

Spectres I. R. des cétoles (C_4H_3O) — CO — C $\begin{smallmatrix} R_1 \\ \diagup \\ R_2 \\ \diagdown \\ OH \end{smallmatrix}$

Conditions	R ₁	R ₂	ν_{CO}	ν_{OH}	Valence C — H	Valence cycle	Déformation plane C — H	Pulsation cycle	Déformation gauche C — H	Déformation plane du cycle				
Pastillé dans KBr	II	H	1 681 F	3 379 F	3 425 m	1 563 m	1 473 F (1 395) m	(1 226) m	1 469 m	1 082 f	1 032 F 912 F	881 m	790 F	776 F
	CH ₃	H	1 675 F	3 378 F	3 425 f	1 567 F	1 469 F	1 387 m (1 229) m	1 470 m	1 084 m	1 044 F 917 m	885 F	791 m	765 F
	Et	H	1 661 F	3 390 F	3 425 f	1 568 F	1 469 F	1 393 m	1 244 m	1 084 F	1 044 F 926 m	885 F	816 F	771 F
	Pr	H	1 666 F	3 379 F	3 425 m	1 563 m	1 471 F	1 391 m	1 230 m	1 086 m	1 035 F 920 m	883 m	815 F	776 F
	iPr	H	1 664 F	3 436 F	3 425 m	1 565 m	1 468 F	1 389 m	1 231 m	1 085 m	1 033 F 917 m	881 m	816 F	767 F
	CH ₃	CH ₃	1 653 F	3 425 F	3 425 f	1 566 m	1 462 F	1 393 F	1 232 m	1 086 F	1 032 F 906 F	884 m	825 F	765 F
Liquide	CH ₃	Et	1 658 F	3 348 F	3 425 f	1 562 F	1 462 F	1 385 F	1 228 m	1 083 m	1 032 F 932 m	884 F	820 m	764 F
	CH ₃	CH = CH ₂	1 656 F	3 425 F	3 425 m	1 563 F	1 467 F	1 389 F	1 230 m	1 085 m	(1 029) F 933 m	885 m	819 f	767 F
	H	H	1 681 F	3 473 m	3 425 tf	1 573 F	1 471 F	1 385 F	1 221 m	1 082 F	1 018 F 912 F	885 F	— (*)	— (*)
	CH ₃	H	1 672 F	3 473 m	3 425 tf	1 572 F	1 469 F	1 382 F	1 219 m	1 084 F	1 018 F 916 m	888 F	—	—
Solution dans CHCl ₃ à 10 p. 100	Et	H	1 670 F	3 473 m	3 425 tf	1 572 F	1 471 F	1 387 F	1 229 m	1 085 f	1 023 F 915 m	886 F	—	—
	Pr	H	1 673 F	3 473 m	3 425 tf	1 572 F	1 469 F	1 386 F	1 217 m	1 084 F	1 019 F 918 m	885 F	—	—
	iPr	H	1 664 F	3 460 m	3 425 tf	1 567 F	1 464 F	1 383 F	1 228 f	1 084 F	1 016 F 908 f	883 F	—	—
	CH ₃	CH ₃	1 658 F	3 460 m	3 425 tf	1 567 F	1 460 F	1 386 m	1 220 m	1 085 m	1 020 F 902 f	887 F	—	—
	CH ₃	CH ₃	1 656 F	3 448 m	3 425 tf	1 562 F	1 466 F	1 383 F	1 225 m	1 083 m	1 023 F 911 m	885 F	—	—
	CH ₃	CH = CH ₂	1 655 F	3 436 m	2 425 tf	1 564 F	1 466 F	1 390 m	1 225 m	1 085 m	1 030 m 934 m	886 F	—	—

triplet
mal résolu

(*) Peu visible dans CHCl₃.

triplet
mal résolu

(*) Peu visible dans CHCl₃.

TABLEAU X

Conditions	R ₁	R ₂	Cycle		Carbonyle		Épaulement	
			λ _{max}	ε	λ _{max}	ε	λ _{max}	ε
Hexane	H	H	227	2 700	263	15 100	273	12 000
	CH ₃	H	227	2 600	265	13 100	273	11 100
	CH ₃	CH ₃	228	2 000	265	13 700	273	9 600
	Et	H	228	2 900	266	15 500	274	12 600

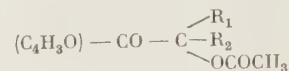
Conditions	R ₁	R ₂	Cycle		Carbonyle		Épaulement	
			λ _{max}	ε	λ _{max}	ε	λ _{max}	ε
Hexane	H	H	226	3 200	266	16 700	276	11 900
	CH ₃	H	228	2 800	267	15 600	276	11 400
	Et	H	228	3 000	269	15 900	278	10 400
	Pr	H	228	2 900	269	14 900	278	10 500
	iPr	H	228	3 200	268	16 900	278	12 300
	CH ₃	CH ₃	225	2 000	268	13 000	278	9 500
	CH ₃	Et	225	3 000	268	15 400	278	11 600
	CH ₃	CH = CH ₂	223	2 900	270	14 000	278	11 100

Conditions	R	Cycle		Carbonyle		Chromophore-CO-CO-	
		λ _{max}	ε	λ _{max}	ε	λ _{max}	ε
Hexane	H	226	4 800	262 (270) 302	16 300 13 300 4 900	417 437	32 32
	CH ₃	226	2 600	295	7 300	424	33
	Et	228	2 600	294	8 400	423	36
	Pr	228	3 900	292	8 400	424	37
	iPr	230	3 500	287	9 700	426	41
H ₂ O	H (*)	227	4 500	274	18 800		

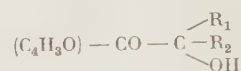
(*) Dans H₂O hydrate — CO — C(OH)₃.

(*) Dans H₂O hydrate — CO — C(OH)₃.

Spectres U. V. des acétates



Spectres U. V. des cétoles



Spectres U. V. des dicétones



Partie expérimentale

Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles de la première partie (1).

Synthèse des glycols α-éthyléniques. — Un mélange de 2 moles d'aldéhyde ArCHO, 2 moles d'aldéhyde ou cétone R₁CH = C(R₁)COR₃ (R₁, R₂, R₃ = H ou CH₃) et 3 moles d'acide acétique est versé goutte à goutte en 2 heures dans une suspension vigoureusement agitée

de 350 g de zinc dans 2 litres d'eau maintenue à 60°. On laisse revenir à température ambiante, filtre, lave soigneusement le résidu à l'éther, extrait le filtrat à l'éther, neutralise par une solution de Na₂CO₃, chasse le solvant et distille sous la pression de 0,01 mm de mercure. Les rendements en glycols mixtes sont les suivants :

	R ₁	R ₂	R ₃	Rendement	Glycol mixte obtenu
Ar = (furyl-2)-	CH ₃	H	H	25 p. 100	(furyl-2)-1 pentène-3 diol-1,2
	H	CH ₃	H	60 p. 100	(furyl-2)-1 méthyl-3 butène-3 diol-1,2
	H	H	CH ₃	80 p. 100	(furyl-2)-1 méthyl-2 butène-3 diol-1,2
Ar = phényl-	CH ₃	H	H	55 p. 100	phényl-1 pentène-3 diol-1,2
	H	CH ₃	H	65 p. 100	phényl-1 méthyl-3 butène-3 diol-1,2
	H	H	CH ₃	75 p. 108	phényl-1 méthyl-2 butène-3 diol-1,2

Remarque : La formation de (furyl-2)-1 pentène-3 diol-1,2 est exceptionnellement accompagnée de celle de nombreux autres produits de réduction duplicative, et sa purification nécessite deux distillations avec une colonne à bande tournante.

Synthèse des glycols $\text{Ar} - \text{CHOH} - \text{C} - \text{OH}(\text{R}_1)\text{R}_2$ à radicaux saturés ($\text{R}_1 = \text{H}$ ou CH_3 ; $\text{R}_2 = \text{H}$, CH_3 , Et, Pr, iPr).

1° A partir des cétones $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CH}(\text{R}_1)\text{R}_2$ ($\text{R}_1 = \text{H}$, CH_3 ; $\text{R}_2 = \text{H}$, CH_3).

a) *Préparation des cétones.* — Les cétones pour lesquelles Ar = phényl sont commerciales. Celles pour lesquelles Ar = (furyl-2)- ont été préparées en généralisant une méthode de préparation de l'acétyl-furanne (12) :

Dans un réacteur Pyrex muni d'une ampoule à brome, d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à carboglace, on met 3 moles de furanne et 3 moles d'anhydride $(\text{R}_1(\text{R}_2)\text{CH} - \text{CO})_2\text{O}$ fraîchement distillé. Un mélange de 3 moles d'anhydride et 30 g de H_3PO_4 à 85 p. 100 (catalyseur) est ajouté goutte à goutte de telle sorte que la température ne dépasse pas 35°. Quand tout est ajouté, l'agitation est maintenue pendant 1,30 h, la température étant amenée à 60°. On ajoute 600 cm³ d'eau, puis on extrait avec du benzène après 30 minutes. Le mélange est neutralisé par une solution saturée de Na_2CO_3 avec agitation par barbotage d'azote, neutralisation rapide dans le cas de l'anhydride acétique, nécessitant une ébullition de 6 heures dans les autres cas. On décante, lave à l'eau et sèche sur Na_2SO_4 . Les rendements sont les suivants :

R ₁	R ₂	Rendement	Cétone obtenue
H	H	60 p. 100	Acétyl-furanne
CH ₃	H	65 p. 100	Éthyl-furyl-cétone
CH ₃	CH ₃	70 p. 100	Isopropyl-furyl-cétone

b) *Bromation des cétones* $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CH}(\text{R}_1)\text{R}_2$. — 1^{re} méthode : dans un réacteur Pyrex muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à carboglace, contenant une solution de 0,2 mole de cétone dans 150 cm³ de CCl_4 , on verse une solution de 0,2 mole de brome dissoute dans 100 cm³ de CCl_4 , en 2 heures, à la température ambiante. Le mélange est lavé avec de l'eau, puis avec une solution concentrée de bicarbonate de sodium, puis une solution de thiosulfate de sodium. On décante, sèche sur Na_2SO_4 et distille sous vide le bromure $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CBr}(\text{R}_1)\text{R}_2$. Les rendements sont les suivants :

R ₁	R ₂	Rendement p. 100 Ar = (furyl-2)-	Ar = phényl-
H	H	0 (polymérisation)	99
CH ₃	H	40	99
CH ₃	CH ₃	94	83

2^e méthode (13) : on fait bouillir à reflux une suspension de 50 g de bromure cuivrique (0,22 mole) finement broyé dans 100 cm³ d'acétate d'éthyle, avec agitation magnétique. On y verse alors en une fois une solution bouillante de 0,1 mole de cétone dans 100 cm³ de chloroforme. Le mélange est agité 2 heures à reflux jusqu'à virage de la couleur du noir au vert. On neutralise par NaHCO_3 solide, lave le résidu de CuBr sur filtre avec de l'acétate d'éthyle, et distille sous vide le bromure.

R ₁	R ₂	Rendement p. 100 ; Ar = (furyl-2)-
H	H	68
CH ₃	H	93
CH ₃	CH ₃	97

Cette méthode est donc bien supérieure à la précédente pour les dérivés furanniques.

c) Transformation des bromures en acétates $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CR}_1(\text{R}_2)\text{OCOCH}_3$. — Un mélange de 0,1 mole de bromure, 12 g d'acétate de potassium RP et 100 cm³ d'éthanol absolu est maintenu à l'ébullition à reflux pendant 6 heures. On évapore l'alcool sous vide, reprend le résidu par de l'eau, extrait à l'éther, sèche sur Na_2SO_4 et distille sous vide l'acétate.

R ₁	R ₂	Rendement p. 100	
		Ar = (furyl-2)-	Ar = (phényl)-
H	H	59	98
CH ₃	H	90	90
CH ₃	CH ₃	15	

d) Hydrolyse des acétates en cétoles $\text{ArCOC} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$. — Un

mélange de 0,1 mole d'acétate, 43 g de carbonate de sodium cristallisé RP (0,15 mole) et 50 cm³ d'alcool à 96° est chauffé à reflux pendant 2 heures. On chasse l'alcool sous vide, reprend le résidu par l'eau, extrait à l'éther, sèche sur Na_2SO_4 et distille sous vide le cétole.

R ₁	R ₁	Rendement p. 100	
		Ar = (furyl-2)-	Ar = phényl-
H	H	31	78
CH ₃	H	72	90

e) Hydrolyse directe des bromures peu fragiles en milieu alcalin. — Un mélange de 0,1 mole de bromure, 10 g de potasse (0,18 mole), 100 cm³ de méthanol et 100 cm³

R ₁	R ₂	Rendement p. 100	
		Ar = (furyl-2)-	Ar = phényl-
H	H	0 (polymères)	26
CH ₃	H	10	50
CH ₃	CH ₃	84	87

d'eau est chauffé à reflux pendant 2 heures. On neutralise par H_2SO_4 10 p. 100, chasse le méthanol sous vide, extrait à l'éther, sèche sur Na_2SO_4 et distille sous vide.

Remarque : L'hydrolyse de $\text{Ph} - \text{CO} - \text{CHBrCH}_3$ conduit à un mélange des cétoles isomères, de dicétone et de cétone PhCOEt , peut-être par une réaction d'un type décrit (14) (*).



f) Hydrogénation des cétoles en glycols. — On mélange une solution de 0,1 mole de cétole dans 50 cm³ d'alcool à 96° avec une solution de 2 g (0,037 mole) de KBH_4 dans 50 cm³ d'eau. On abandonne quelques heures à la température ambiante (2 heures suffisent en général), puis chasse l'alcool sous vide, neutralise par H_2SO_4 10 p. 100, extrait à l'éther plusieurs fois à quelques heures d'intervalle pour permettre l'hydrolyse du complexe borique formé (15). Les phases étherées sont jointes, séchées sur Na_2SO_4 et distillées sous vide de la trompe à eau. Les rendements en glycols $\text{Ar} - \text{CHOH} - \text{COH}(\text{R}_1)\text{R}_2$ sont les suivants :

R ₁	R ₂	Rendement p. 100	
		Ar = (furyl-2)-	Ar = phényl-
CH ₃	H	30	73
CH ₃	CH ₃	65	75

g) Préparation des aryl-glyoxals ArCOCHO . — La méthode a déjà été décrite pour le phényl-glyoxal (16) et le furyl-glyoxal (17) : On dissout en tiédissant 55,5 g (0,5 mole) d'anhydride sélénieux dans un mélange de 300 cm³ de dioxanne et 40 cm³ d'eau. On ajoute ensuite 60 g d'acétophénone (0,5 mole). Le mélange est maintenu 5 heures à reflux puis une nuit à température ambiante. Après filtration sur supercel pour éliminer le sélénium, on chasse le solvant sous vide et distille. On obtient un rendement en glyoxal et son hydrate (environ la moitié du total) de 82 p. 100. La même opération avec l'acétylfuranne, mais en utilisant seulement 10 cm³ d'eau donne un rendement de 50 p. 100.

Nous avons opéré aussi en milieu anhydre afin d'avoir les glyoxals le moins possible hydratés. Les rendements sont tombés à 60 et 40 p. 100 (10 à 15 p. 100 d'hydrate).

h) Hydrogénation des glyoxals en glycols. — Une solution de 0,1 mole de glyoxal dans 100 cm³ d'alcool est

(*) Des quantités équimoléculaires de bromure et de KOH conduisent à la formation de dicétone. Une quantité double de KOH favorise la formation de cétole.

mélangée avec une solution de 4 g de KBH_4 (0,075 mole) dans 100 cm^3 d'eau. On abandonne quelques heures à la température ambiante, neutralise par H_2SO_4 10 p. 100 et extrait plusieurs fois à l'éther à quelques heures d'intervalle. On sèche les phases étherées sur Na_2SO_4 et distille sous vide. Le rendement en (furyl-2)-1 éthane diol-1,2 est de 30 p. 100, celui en phényl-1 éthane diol-1,2 de 40 p. 100.

L'hydrogénation par AlLiH_4 n'améliore pas ces rendements.

TRANSFORMATIONS DES GLYCOLS SUR CUIVRE RÉDUIT.
— Même appareillage et conditions opératoires que dans la partie I (4).

DESCRIPTION (*) DES GLYCOLS A RADICAL ÉTHYLÉNIQUE :



ces glycols sont tous décrits ainsi que leurs divers spectres (2) (18) (19). Le dosage des isomères thréo et érythro par R. M. N. montre que ceux-ci sont formés en quantités égales dans leur préparation par réduction condensatrice (19).

GLYCOLS A RADICAL R SATURÉ : Ceux dérivant de l'hydrogénation sur nickel de Raney des précédents sont tous entièrement décrits (2) (18) (19).

Les premiers termes par contre n'ont pas été entièrement décrits à notre connaissance et nous complétons ici leur description.

(FURYL-2)-1 ÉTHANEDIOL-1,2 : $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}) - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$. $E_{14} = 139^\circ$, $n_D^{20} = 1,5053$.

I. R. : $\nu_{\text{OH}} = 3\,311$ F ; $\nu_{\text{cycle}} = (3\,116)$ f, $1\,602$ f, $1\,499$ m, $(1\,381)$ m, $1\,227$ m, $1\,146$ F, $(1\,070)$ m, $(1\,013)$ m, 926 m, (884) m, 813 m, 737 F.

R. M. N. : chaîne : $\begin{array}{ccccc} - & \text{CH} & - & \text{OH} & - & \text{CH}_2\text{OH} \\ & a & & c & & b \quad d \end{array}$

$\delta_a = 4,76$ (triplet, $J_{ab} = 5,6$) ; $\delta_b = 3,76$ (doublet) ; $\delta_c = \delta_d = 4,00$ se déplaçant vers $4,40$ en présence d'acide trifluoracétique.

(FURYL-2)-1 PROPANEDIOL-1,2 : $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}) - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}_3$. $E_{14} = 137^\circ$, $n_D^{20,5} = 1,4980$.

Anal. : $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$, M = 142,15 : Calc. p. 100 : C, 59,14 H, 7,09. — Tr. : C, 59,43 ; H, 7,43.

R. M. N. : chaîne : $\begin{array}{ccccccc} - & \text{CHOH} & - & \text{CHOH} & - & \text{CH}_3 \\ & a \quad c & & b \quad d & & e \end{array}$

$\delta_e = \begin{cases} \text{érythro} = 0,97 \text{ (doublet, } J_{eb} = 6,0) \\ \text{thréo} = 1,01 \text{ (doublet, } J_{eb} = 6,2) \end{cases}$

$\delta_a = \begin{cases} \text{érythro} = 4,60 \text{ (} J_{ab} = 3,7) \\ \text{thréo} = 4,31 \text{ (} J_{ab} = 7,4) \end{cases}$

$\delta_b =$ massif à $4,00$ (isomère érythro = 48 p. 100), $\delta_c = \delta_d = 4,05$ (singlet se déplaçant vers $5,0$ en présence d'acide trifluoracétique).

(FURYL-2)-1 MÉTHYL-2 PROPANEDIOL-1,2 : $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}) - \text{CHOH} - \text{COH}(\text{CH}_3)_2$. $E_{14} = 124^\circ$, $n_D^{21,6} = 1,4919$.

Anal. : $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$, M = 156,17 : Calc. p. 100 : C, 61,52 ; H, 7,75. — Tr. : C, 61,43 ; H, 7,38.

I. R. : $\nu_{\text{OH}} = 3\,497$ F ; $\nu_{\text{cycle}} : (3\,116)$ f, $1\,600$ f, $1\,502$ m, $1\,377$ F, $1\,212$ m, $1\,149$ F, $1\,057$ F, $1\,011$ F, 927 m, 884 m, 814 m, 736 tF.

R. M. N. : chaîne : $\begin{array}{ccccc} - & \text{CHOH} & - & \text{C} & \begin{array}{l} \text{CH}_3 \text{ e} \\ \text{CH}_3 \text{ d} \\ \text{OH} \text{ c} \end{array} \\ & a \quad b & & & \end{array}$

$\delta_a = 4,40$ (singlet) ; $\delta_b = 4,25$ (singlet, tend vers $4,80$ en présence d'acide) ; $\delta_c = 3,39$ (singlet, tend vers $4,80$ en présence d'acide) ; $\delta_d = 1,10$ (singlet) et $\delta_e = 1,15$ (singlet) ; ces deux derniers pics montrent que les deux méthyles ne sont pas équivalents à cause de la probabilité plus grande des conformations où les deux OH sont chélatés, donc les deux méthyles non équivalents à cause de l'anisotropie du cycle et des OH (carbone asymétrique).

PHÉNYL-1 ÉTHANEDIOL-1,2 : $\text{Ph} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$, F = 67° - 68° (identique à la littérature (18) (20)).

R. M. N. (dans CDCl_3) cycle : $\delta = 7,26$ (singlet) ;

chaîne : $\begin{array}{ccccc} - & \text{CHOH} & - & \text{CH}_2\text{OH} \\ & a \quad c & & b \quad d \end{array}$

$\delta_a = 4,69$ (quadruplet $J_{ab} \simeq 4,8$ et $J_{ab'} \simeq 7,0$ car les 2 protons de CH_2 ne sont pas équivalents à cause du CHOH asymétrique et de la chélation entre les deux OH conduisant à des conformations stables) ; $\delta_b = 3,60$ (deux doublets partiellement confondus) ; $\delta_c = \delta_d = 3,93$ (singlet qui tend vers $4,70$ en présence d'acide).

PHÉNYL-1 PROPANEDIOL-1,2 : $\text{PhCHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}_3$. $E_{0,01} = 89^\circ$; $E_{14} = 154^\circ$, cristallise, bien connu (18).

R. M. N. : cycle $\delta = 7,20$;

chaîne : $\begin{array}{ccccc} \text{CHOH} & - & \text{CHOH} & - & \text{CH}_3 \\ a \quad c & & b \quad d & & e \end{array}$

$\delta_a = \begin{cases} \text{érythro} = 4,60 \text{ (doublet, } J_{ab} = 3,6) \\ \text{thréo} = 4,16 \text{ (doublet, } J_{ab} = 7,6) \end{cases}$

Isomère érythro : 60 p. 100 ; $\delta_c = \delta_d = 3,90$ (singlet, tend vers $4,10$ en présence d'acide).

$\delta_e = \begin{cases} \text{érythro} = 0,90 \text{ (doublet, } J_{eb} = 6,0) \\ \text{thréo} = 0,88 \text{ (doublet, } J_{eb} = 6,2) \end{cases}$

$\delta_b = 3,80$ (deux multiplets enchevêtrés, découverts en milieu acide).

(*) Les corps déjà connus n'ont pas été analysés, mais leur pureté a été testée par chromatographie en phase vapeur, spectroscopie I. R. et R. M. N.

PHÉNYL-1 MÉTHYL-2 PROPANEDIOL-1,2 : $\text{Ph} - \text{CHOH} - \text{COH}(\text{CH}_3)_2$. $E_{0,05} = 100^\circ$; $E_{15} = 148^\circ$; $n_D^{21,8} = 1,5313$; $F = 61^\circ - 62^\circ$.

R. M. N. : cycle : $\delta = 7,20$;



$\delta_a = 4,32$ (doublet, moitié de système AB, $J_{ab} = 3,0$ qui disparaît en présence d'acide pour donner un singulet); $\delta_b = 3,97$ (doublet, moitié de système AB, qui donne en présence d'acide un singulet à $\delta = 4,40$); $\delta_c = 3,17$ (singulet, tend vers $4,40$ en présence d'acide); $\delta_d = 0,97$ (singulet); $\delta_e = 1,03$ (singulet).

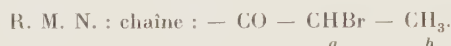
DESCRIPTION DES CÉTONES α -BROMÉES : $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CBr}(\text{R}_1)\text{R}_2$:

— (*Furyl-2*)-1 bromo-2 éthanone-1 : $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}) - \text{CO} - \text{CH}_2\text{Br}$. $E_{14} = 121^\circ$, très lacrymogène, déjà décrite (24) (22).

I. R. : $\nu_{\text{CO}} = 1\,678$ F; $\nu_{\text{cycle}} = (3\,145)$ m, $3\,125$ m, $(3\,096)$ f, $1\,573$ F, $1\,469$ F.

R. M. N. : $\delta\text{CH}_2 = 4,33$ (singulet).

— (*Furyl-2*)-1 bromo-2 propanone-1 : $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}) - \text{CO} - \text{CHBr} - \text{CH}_3$. $E_{14} = 119^\circ$, très lacrymogène, déjà décrite (6) (23).



$\delta_a = 5,16$ (quadruplet, $J_{ab} = 6,7$); $\delta_b = 1,85$ (doublet).

— (*Furyl-2*)-1 méthyl-2 bromo-2 propanone-1 : $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}) - \text{CO} - \text{CHBr}(\text{CH}_3)$. $E_{13} = 113^\circ$, $n_D^{21} = 1,5390$, peu lacrymogène.

I. R. : $\nu_{\text{CO}} = 1\,664$ F; $\nu_{\text{cycle}} = (3\,135)$ m, $3\,125$ m, $(3\,106)$ f, $1\,560$ F, $1\,460$ F, $1\,370$ F.

R. M. N. : chaîne : $\delta\text{CH}_3 = 2,02$ (un singulet).

— Phényl-1 bromo-2 éthanone-1 : PhCOCH_2Br , $F = 50^\circ$.

R. M. N. : cycle : système AA'XX'Y donnant deux massifs étroits centrés en $\delta_1 = 7,95$ (les deux protons en ortho de la chaîne); $\delta_2 = 7,51$ (les trois autres protons)

chaîne : $\delta\text{CH}_2 = 4,35$ (singulet).

— Phényl-1 bromo-2 propanone-1 : $\text{PhCO} - \underset{a}{\text{CHBr}} - \underset{b}{\text{CH}_3}$.

R. M. N. : cycle : $\delta_1 = 7,94$; $\delta_2 = 7,45$;

chaîne : $\delta_a = 5,15$ (quadruplet, $J_{ab} = 6,6$); $\delta_b = 1,89$ (doublet).

— Phényl-1 méthyl-2 bromo-2 propanone-1 : $\text{Ph} - \text{CO} - \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$.

R. M. N. : cycle : $\delta_1 = 8,08$; $\delta_2 = 7,40$;
chaîne : $\delta\text{CH}_3 = 1,98$ (singulet).

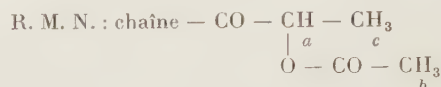
Description des acétates $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CR}_1(\text{R}_2)\text{OAc}$: les spectres I. R. et U. V. sont donnés dans les tableaux IX et X (produits furanniques).

— (*Furyl-2*)-1 acétoxy-2 éthanone-1 : $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}) - \text{CO} - \text{CH}_2\text{OAc}$ déjà connue (22) (24). $E_{13} = 142^\circ$, $n_D^{22,5} = 1,5064$, $F = 32^\circ - 33^\circ$.



$\delta_a = 5,08$ (singulet); $\delta_b = 2,11$ (singulet).

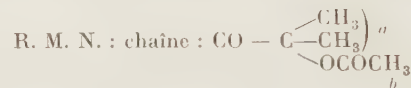
— (*Furyl-2*)-1 acétoxy-2 propanone-1 : $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}) - \text{CO} - \text{CH}(\text{OAc})\text{CH}_3$ déjà connue (23). $E_{15} = 138^\circ$, $F = 29^\circ - 31^\circ$.



$\delta_a = 5,64$ (quadruplet, $J_{ac} = 7,0$); $\delta_c = 1,44$ (doublet), $\delta_b = 2,06$ (singulet).

— (*Furyl-2*)-1 méthyl-2 acétoxy-2 propanone-1 : $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}) - \text{CO} - \text{COAc}(\text{CH}_3)_2$. $E_{14} = 134^\circ$, $F = 54^\circ - 55^\circ$.

Anal. : $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$, M = 196,20 : Calc. p. 100 : C, 61,21 ; H, 6,17. — Tr. : C, 61,74 ; H, 6,37.



$\delta_a = 1,57$ (singulet); $\delta_b = 1,97$ (singulet).

— Phényl-1 acétoxy-2 éthanone-1 : $\text{Ph} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{OAc}$.

R. M. N. (solution saturée dans CDCl_3) : avec les mêmes notations que ci-dessus :

— cycle : $\delta_1 = 7,86$; $\delta_2 = 7,51$;

— chaîne : $\delta_a = 5,30$ (singulet); $\delta_b = 2,18$ (singulet).

— Phényl-1 acétoxy-2 propanone-1 : $\text{Ph} - \text{CO} - \text{CH}(\text{OAc})\text{CH}_3$.

R. M. N. (CDCl_3) : cycle : $\delta_1 = 7,95$; $\delta_2 = 7,50$;

chaîne : $\delta_a = 5,99$ (quadruplet, $J_{ac} = 7,15$); $\delta_c = 1,52$ (doublet); $\delta_b = 2,13$.

DESCRIPTION DES CÉTOLS : $\text{Ar} - \text{CO} - \text{COH}(\text{R}_1)\text{R}_2$. Les spectres I. R. et U. V. sont donnés dans les tableaux IX et X (produits furanniques).

— (*Furyl-2*)-1 éthanone-1 ol-2 : $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}) - \text{CO} - \text{CH}_2\text{OH}$ déjà connu (22) (25). $E_{16} = 121^\circ$, $F = 82^\circ - 83^\circ$, aiguilles blanches.



$\delta_a = 4,78$ (doublet, $J_{ab} = 5,0$); $\delta_b = 3,39$ (triplet devenant un singlet à $\delta = 4,78$ en milieu acide).

— (Furyl-2)-1 propanone-1 ol-2 : $(C_4H_3O) - CO - CHOH - CH_3$ déjà cité (23). $E_{14} = 111^\circ$, $F = 45^\circ - 46^\circ$, aiguilles blanches.

Anal. : $C_7H_8O_3$, $M = 140,13$: Calc. p. 100 : C, 59,99 ; H, 5,75. — Tr. : C, 60,20 ; H, 6,01.

R. M. N. : chaîne : $-CO - \underset{a}{CHOH} - \underset{b}{CH} - \underset{c}{CH_3}$.

$\delta_a = 4,82$ (quintuplet, $J_{ab} = 6,4$, $J_{ac} = 6,95$) ; $\delta_b = 3,51$ (doublet) ; $\delta_c = 1,34$ (doublet) ; en présence d'acide δ_b tend vers 4,20 (singlet) et les pics H_a deviennent un quadruplet ;

— Dinitro-2,4 phénylhydrazone (chromatographie silice-chloroforme) rouge, $F = 204^\circ - 205^\circ$.

— (Furyl-2)-1 méthyl-2 propanone-1 ol-2 : $(C_4H_3O) - CO - COH(CH_3)_2$. $E_{14} = 107^\circ$, $n_D^{23} = 1,5100$, $F = 48^\circ - 49^\circ$, aiguilles blanches.

Anal. : $C_8H_{10}O_3$, $M = 122,16$: Calc. p. 100 : C, 62,32 ; H, 6,54. — Tr. : C, 62,45 ; H, 6,35.

R. M. N. : chaîne : $CO - C \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \nearrow CH_3 \\ \searrow OH \end{matrix}^a$

$\delta_a = 1,50$ (singlet) ; $\delta_b = 3,90$ (singlet).

— (Furyl-2)-1 butanone-1 ol-2 : décrit dans la première partie (1).

— (Furyl-2)-1 pentanone-1 ol-2 : $(C_4H_3O)CO - CHOH - C_3H_7$. $E_{15} = 128^\circ$, $F = 67^\circ - 68^\circ$, aiguilles blanches.

Anal. : $C_9H_{12}O_3$, $M = 168,19$: Calc. p. 100 : C, 64,27 ; H, 7,19. — Tr. : C, 64,43 ; H, 7,37.

— Ph nyluréthane, $F = 92^\circ - 93^\circ$.

Anal. : $C_{16}H_{17}O_4N$, $M = 287,30$: Calc. p. 100 : C, 66,88 ; H, 5,96 ; N, 4,88. — Tr. : C, 66,52 ; H, 6,45 ; N, 5,30.

R. M. N. : chaîne : $-CO - \underset{a}{CHOH} - \underset{b}{CH_2} - \underset{c}{CH_2} - \underset{d}{CH_2} - \underset{e}{CH_3}$.

$\delta_a = 3,23$ (bosse, qui devient un quadruplet en présence d'acide $J_{ac} = 7,3$ et 3,6) ; $\delta_b = 4,70$ (doublet, $J_{ab} = 6,4$ qui devient un singlet à $\delta_b = 5,38$ en présence d'acide) ; δ_e et $\delta_d =$ multiplet complexe à 1,57 ; $\delta_c = 0,97$ (triplet, $J_{ed} = 5,0$).

— (Furyl-2)-1 méthyl-3 butanone-1 ol-2 : $(C_4H_3O) - CO - CHOH - CH(CH_3)_2$. $E_{16} = 123^\circ$, $F = 37^\circ - 38^\circ$.

Anal. : $C_9H_{12}O_3$, $M = 168,19$: Calc. p. 100 : C, 64,27 ; H, 7,19. — Tr. : C, 63,85 ; H, 7,49.

R. M. N. : chaîne : $-CO - \underset{a}{CHOH} - \underset{b}{CH} - \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{matrix}^d$

$\delta_a = 4,62$ (quadruplet, $J_{ab} = 6,6$, $J_{ac} = 3,1$, qui devient un doublet en présence d'acide) ; $\delta_b = 3,30$ (doublet qui devient un singlet en présence d'acide

$\delta_b = 3,44$) ; $\delta_c = 2,19$ (heptuplet dédoublé, $J_{cd} = 6,90$, $J_{ce} = 6,80$) ; $\delta_d = 1,10$ (doublet) ; $\delta_e = 0,81$ (doublet).

— (Furyl-2)-1 méthyl-2 butanone-1 ol-2 : $(C_4H_3O) - CO - COH(CH_3)ET$.

$E_{15} = 112^\circ$, $n_D^{20,6} = 1,5065$, liquide incolore.

Anal. : $C_9H_{12}O_3$, $M = 168,19$: Calc. p. 100 : C, 64,27 ; H, 7,19. — Tr. : C, 64,45 ; H, 7,47.

— Dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge (chromatographie Al_2O_3 , chloroforme), $F = 134^\circ - 135^\circ$.

Anal. : $C_{15}H_{16}O_4N_4$, $M = 348,81$: Calc. p. 100 : C, 51,72 ; H, 4,63 ; N, 16,09. — Tr. : C, 51,52 ; H, 5,26 ; N, 16,32.

R. M. N. : chaîne : $-CO - C \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \nearrow CH_2 \\ \searrow OH \end{matrix}^a$ $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}^b$ $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}^c$ $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}^d$

$\delta_a = 1,48$ (singlet) ; $\delta_b = 1,92$ (quadruplet de triplets car CH_2 situé sur un carbone asymétrique et rotation gênée. $J_{bc} = 7,50$) ; $\delta_c = 0,78$ (triplet avec légère structure fine ; $\delta_d = 3,87$ (singlet).

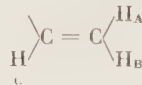
— (Furyl-2)-1 méthyl-2 butène-3 one-1 ol-2 : $(C_4H_3O) - CO - COH(CH=CH_2)CH_3$. $E_{10} = 110^\circ$, $n_D^{22,5} = 1,5240$, liquide incolore, toujours souillé d'un peu de (furyl-2)-1 méthyl-2 butène-2 one-1 après distillation, purifié par chromatographie gazeuse sur silicone à 165° .

Anal. : $C_9H_{10}O_3$, $M = 166,17$: Calc. p. 100 : C, 65,05 ; H, 6,07. — Tr. : C, 64,96 ; H, 6,36.

— Dinitro-2,4 phénylhydrazone : orangée, $F = 157^\circ - 158^\circ$.

R. M. N. : chaîne : $-CO - C \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \nearrow CH \\ \searrow OH \end{matrix}^a$ $\begin{matrix} CH \\ CH_2 \end{matrix}^b$ $\begin{matrix} CH \\ CH_2 \end{matrix}^c$ $\begin{matrix} CH \\ CH_2 \end{matrix}^d$

$\delta_a = 1,58$ (singlet) ; $\delta_d = 4,25$ (singlet, se déplace vers $\delta_d = 4,40$ en présence d'acide). Le groupement vinyne donne un système ABC. Le calcul (33) conduit à :



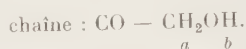
$\delta_A = 5,50$; $\delta_B = 5,15$; $\delta_C = 6,25$; $J_{AB} = +1,95$; $J_{AC} = +17,10$; $J_{BC} = +10,10$.

Action de KBH_4 : en milieu alcoolique à 50 p. 100 d'eau. On recueille du (furyl-2)-1 méthyl-2 butène-3 diol-1,2 après les traitements habituels.

Hydrogénation catalytique : en présence de nickel de Raney peu actif et d'un peu d'ammoniaque, on obtient le céto furannique saturé décrit ci-dessus ; de même en présence de charbon palladié à 5 p. 100. Mais en présence de nickel de Raney actif, l'hydrogénation s'observe aussi sur le cycle furannique.

— *Phényl-1 éthanone-1 ol-2* : $\text{Ph} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{OH}$
bien connu (18). $F = 85^\circ\text{--}86^\circ$.

R. M. N. : cycle : $\delta_1 = 7,88$; $\delta_2 = 7,45$ (CDCl_3);



$\delta_a = 4,85$ (singulet); $\delta_b = 3,10$ (singulet).

— *Phényl-1 propanone-1 ol-2* : $\text{Ph} - \text{CO} - \text{CHOH} - \text{CH}_3$. Nous avons toujours obtenu ce cétole en mélange avec l'isomère non conjugué $\text{PhCHOH} - \text{COCH}_3$. Ces corps et leur équilibre ont été bien étudiés (4). Ils ne sont pas séparables par distillation ou chromatographie gazeuse (les éthers triméthylsilyques de leur fonction alcool le sont (26)). $E_{15} = 129^\circ$.

R. M. N. : cétole conjugué : cycle $\delta_1 = 7,86$; $\delta_2 = 7,48$.



$\delta_a = 4,97$ (quadruplet, $J_{ac} = 7,0$); $\delta_b = 4,95$ (singulet, se déplaçant légèrement en présence d'acide); $\delta_c = 1,35$ (doublet).

Cétole non conjugué : cycle : $\delta = 7,26$;



$\delta_a = 3,55$ (singulet); $\delta_b = 4,10$ (singulet, se déplaçant vers 3,5 en présence d'acide); $\delta_c = 2,00$ (singulet).

— *Phényl-1 butanone-1 ol-2* (voir partie I (1)).

— *Phényl-1 pentanone-1 ol-2* : $\text{PhCOCHOH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ obtenu toujours en mélange avec l'isomère non conjugué $\text{PhCHOH} - \text{COPr}$. $E_{10} = 139^\circ$.

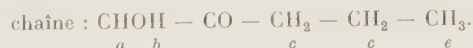
I. R. : $\nu_{\text{OH}} = 3\,437\text{ F}$; $\nu_{\text{CO}} = 1\,715$ et $1\,681\text{ F}$; $\nu_{\text{cycle}} = 3\,086\text{ tf}$, $3\,058\text{ f}$, $3\,022\text{ f}$, $1\,600\text{ m}$, $1\,583\text{ f}$, $1\,495\text{ m}$, $1\,454\text{ m}$.

R. M. N. : cétole conjugué : cycle : $\delta_1 = 7,86$; $\delta_2 = 7,48$;



$\delta_a = 4,90$ (quadruplet masqué, $J_{ab} = 6,2$, tend vers un triplet masqué en présence d'acide); $\delta_b = 3,42$ (doublet, tendant vers un singulet en présence d'acide à $\delta = 3,85$); δ_c et δ_d (massif confus vers $\delta = 1,51$); $\delta_e = 0,87$ (triplet, $J_{de} = 6,6$).

Cétole non conjugué : cycle : $\delta = 7,25$ (singulet);



$\delta_a = 4,92$ (doublet, moitié de système AB, $J_{ab} = 4,5$, devenant un singulet en présence d'acide); $\delta_b = 4,12$ (doublet, devenant un singulet à $\delta = 3,85$ en présence d'acide); $\delta_c = 2,26$ (triplet, $J_{cd} = 6,6$); δ_d vers $1,51$; $\delta_e = 0,87$ (triplet, $J_{de} = 6,6$).

— *Phényl-1 méthyl-3 butanone-1 one-2* : $\text{Ph} - \text{CO} - \text{CHOH} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, obtenu en mélange avec le cétole

isomère non conjugué $\text{Ph} - \text{CHOH} - \text{CO} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. $E_{20} = 134^\circ$.

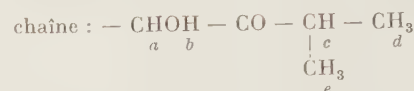
I. R. : $\nu_{\text{OH}} = 3\,402\text{ F}$; $\nu_{\text{CO}} = 1\,713\text{ F}$ et $1\,672\text{ F}$; $\nu_{\text{cycle}} = 1\,599\text{ m}$, $1\,578\text{ f}$, $1\,489\text{ f}$, $1\,450\text{ m}$.

R. M. N. : cétole conjugué : cycle : $\delta_1 = 7,86$; $\delta_2 = 7,50$;



$\delta_a = 4,83$ (doublet, $J_{ac} = 5,5$); $\delta_b = 3,40$ (singulet, tend vers $4,32$ en présence d'acide); $\delta_c = 2,05$ (multiplet); $\delta_d = 0,78$ (doublet, $J_{cd} = 6,8$); $\delta_e = 0,63$ (doublet, $J_{ce} = 6,8$).

Cétole non conjugué : cycle : $\delta = 7,25$ (singulet)



$\delta_a = 5,10$ (singulet); $\delta_b = 4,10$ (singulet, tend vers $4,32$ en présence d'acide); $\delta_c = 2,68$ (heptuplet dédoublé, $J \simeq 7,0$); $\delta_d = 1,10$ (doublet, $J_{cd} = 6,9$); $\delta_e = 1,08$ ($J_{ce} = 7,1$).

Phényl-1 méthyl-2 propanone-1 ol-2 : $\text{Ph} - \text{CO} - \text{COH}(\text{CH}_3)_2$. $E_{13} = 126^\circ$, $n_D^{24} = 1,5296$, connu (4).

I. R. : $\nu_{\text{OH}} = 3\,402\text{ F}$; $\nu_{\text{CO}} = 1\,712\text{ F}$ et $1\,673\text{ tF}$; $\nu_{\text{cycle}} = 1\,600\text{ m}$, $(1\,575)\text{ f}$, $1\,493\text{ f}$, $1\,450\text{ m}$.

R. M. N. : cycle : $\delta_1 = 7,99$; $\delta_2 = 7,41$;



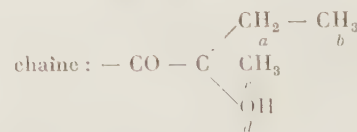
$\delta_a = 1,51$ (singulet); $\delta_b = 3,90$ (singulet, tend vers $4,02$ en présence d'acide).

Phényl-1 méthyl-2 butanone-1 ol-2 : $\text{Ph} - \text{CO} - \text{COH}(\text{CH}_3)\text{Et}$. $E_{16} = 135^\circ$.

Anal. : $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$, $M = 178,22$; Calc. p. 100 : C, 74,13; H, 7,92. — Tr. : C, 74,39; H, 8,06.

I. R. : $\nu_{\text{OH}} = 3\,448\text{ F}$; $\nu_{\text{CO}} = 1\,678\text{ F}$; $\nu_{\text{cycle}} = 1\,600\text{ m}$, $(1\,578)\text{ f}$, $1\,495\text{ f}$, $1\,450\text{ m}$.

R. M. N. : cycle : $\delta_1 = 7,91$; $\delta_2 = 7,35$;



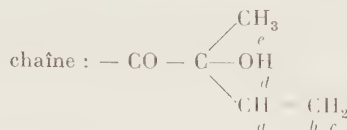
$\delta_a = 1,86$ (quadruplet, $J_{ab} = 7,0$); $\delta_b = 0,80$ (triplet); $\delta_c = 1,49$ (singulet); $\delta_d = 3,95$ (singulet, se déplace vers $4,85$ en présence d'acide).

Phényl-1 méthyl-2 butène-3 one-1 ol-2 : $\text{Ph} - \text{CO} - \text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2$. $E_{10} = 126^\circ$, $n_D^{21} = 1,5390$.

Anal. : $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$, $M = 176,21$; Calc. p. 100 : C, 74,97; H, 6,86. — Tr. : C, 75,07; H, 7,27.

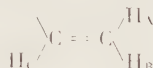
I. R. : $\nu_{OH} = 3\,425$ F ; $\nu_{CO} = 1\,667$ F ; $\nu = 1\,3068$ f, $3\,040$ m, $(1\,629)$ f, $1\,590$ m, $1\,570$ f, $1\,441$ m, 721 F, 688 F ; $\nu_{vinyle} = 1\,815$ tf, 964 F, 928 F.

R. M. N. : cycle : $\delta_1 = 7,92$; $\delta_2 = 7,33$;



$\delta_e = 1,53$ (singulet) ; $\delta_d = 4,20$ (singulet).

Le groupe vinyle forme un système ABC



Le calcul conduit à $\delta_A = 5,43$; $\delta_B = 5,13$; $\delta_C = 6,11$; $J_{BC} = 10,25$; $J_{AC} = 17,4$; $J_{AB} = 1,65$ (les constantes de couplage ayant toutes le même signe).

DESCRIPTION DES CÉTOLS : $\text{Ar}-\text{CR}_1(\text{OH})-\text{CO}(\text{R}_1, \text{R}_2)$.

(Furyl-2)-1 propanol-1 one-2 : $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})-\text{CHOH}-\text{CO}-\text{CH}_3$. $E_{14} = 110^\circ$ obtenue en mélange avec la dicétone et non isolé.

R. M. N. : chaîne : CHOHCOCH_3 .

$\begin{array}{ccc} a & & b \quad c \end{array}$

$\delta_a = 3,62$ (singulet) ; $\delta_b = 3,50$ (bosse) ; $\delta_c = 2,10$ (singulet).

(Furyl-2)-1 butanol-1 one-2 : $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})-\text{CHOH}-\text{CO}-\text{Et}$ (voir partie I (1)).

(Furyl-2)-1 pentanol-1 one-2 : $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{CHOHCOPr}$: liquide. $E_{10} = 112^\circ$, $n_D^{20,4} = 1,4761$.

Pour la purifier, il faut porter à l'ébullition pendant 3 heures une solution de 15,7 g d'un mélange de cétole et de dicétone (0,025 mole), de 3,3 g d'o-phénylène diamine (0,03 mole) et 100 cm³ d'alcool à 96°. Après un repos d'une nuit, on chasse l'alcool et distille avec une colonne à bande tournante. On récupère le cétole avec un rendement de 77 p. 100. Le résidu distillé ($E_{14} = 189^\circ$ - 197°) donne 6 g d'un liquide cristallisant à froid (quinoline de la dicétone).

U. V. : $\lambda = 218$ n. m., $\varepsilon = 5\,600$; $\lambda = 270$ n. m., $\varepsilon = 580$.

I. R. : $\nu_{OH} = 3\,415$ m ; $\nu_{CO} = 1\,724$ F ; $\nu_{cycle} = 3\,145$ m, $3\,116$ m, $1\,504$ m, $1\,374$ m, $1\,218$ f, $1\,151$ F, $1\,059$ f, $1\,010$ F, 930 m, 883 m, 813 f, 741 F.

Anal. : $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$, M = 168,19 ; Calc. p. 100 : C, 64,27 ; H, 7,19. — Tr. : C, 64,74 ; H, 7,67.

R. M. N. : chaîne : $\text{CHOH}-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

$\begin{array}{ccccc} a & & b & c & d \quad e \end{array}$

$\delta_a = 5,02$ (doublet, moitié de système AB, $J_{ab} = 4$) ; $\delta_b = 4,04$ (doublet, qui en présence d'acide donne un singulet à $\delta = 3,94$) ; $\delta_c = 2,35$ (triplet dédoublé,

$J_{cd} = 7,0$) ; $\delta_d = 1,61$ (sextuplet, $J_{de} = 7,0$) ; $\delta_e = 0,87$ (triplet de triplets).

— (Furyl-2)-1 méthyl-3 butanol-1 one-2 : $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})-\text{CHOH}-\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ préparée comme la précédente à partir du mélange avec la dicétone. Liquide, $E_{11} = 113^\circ$.
Anal. : $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$, M = 168,19 ; Calc. p. 100 : C, 64,27 ; H, 7,19. — Tr. : C, 64,31 ; H, 7,15.

I. R. : $\nu_{OH} = 3\,378$ F ; $\nu_{CO} = 1\,718$ F ; $\nu_{cycle} = 3\,135$ f, $3\,115$ f, $1\,497$ m, $1\,381$ m, $1\,215$ f, $1\,148$ F, $1\,066$ m, $1\,010$ F, 929 m, 881 m, 804 F, 742 tF.

U. V. : $\lambda = 218$ n. m., $\varepsilon = 6\,300$; $\lambda = 269$ n. m., $\varepsilon = 550$.

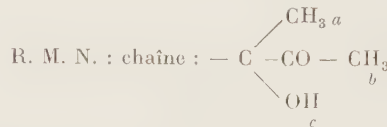
R. M. N. : chaîne : $\text{CHOH}-\text{CO}-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$

$\begin{array}{ccc} & a & b \quad c \quad d \quad e \end{array}$

$\delta_a = 5,20$ (doublet instable) ; $\delta_b = 3,95$ (singulet, se déplace en présence d'acide) ; $\delta_c = 2,73$ (heptuplet dédoublé) ; $\delta_d = 0,92$ (doublet, $J_{cd} = 6,8$) ; $\delta_e = 1,10$ (doublet, $J_{ce} = 7,1$).

— (Furyl-2)-1 méthyl-1 propanol-1 one-2 : $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})-\text{COH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{CH}_3$. $E_{15} = 98^\circ$.

I. R. : $\nu_{OH} = 3\,448$ F ; $\nu_{CO} = 1\,718$ F ; $\nu_{cycle} = 3\,135$ f, $3\,115$ f, $1\,570$ m, $1\,500$ m, $1\,357$ F, $1\,233$ F, $1\,160$ F, $1\,070$ m, $1\,016$ F, 909 m, 886 m, 824 m, 744 tF.



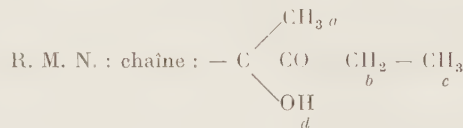
$\delta_a = 1,62$ (singulet) ; $\delta_b = 2,11$ (singulet) ; $\delta_c = 4,20$ (singulet).

— (Furyl-2)-1 méthyl-1 butanol-1 one-2 : $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})-\text{COH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{Et}$ liquide. $E_{15} = 105^\circ$, $n_D^{24,8} = 1,4758$.

Anal. : $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$, M = 168,19 ; Calc. p. 100 : C, 64,27 ; H, 7,19. — Tr. : C, 64,61 ; H, 7,55.

I. R. : $\nu_{OH} = 3\,450$ F ; $\nu_{CO} = 1\,715$ F ; $\nu_{cycle} = 3\,135$ f, $3\,115$ f, $(1\,565)$ tf, $1\,497$ F, $(1\,366)$ F, $1\,233$ F, $1\,156$ F, $1\,067$ m, $1\,012$ F, 912 F, 884 m, 814 m, 734 tF.

U. V. : hexane : $\lambda = 274$ n. m., $\varepsilon = 430$; $\lambda = 219$ n. m., $\varepsilon = 6\,700$.

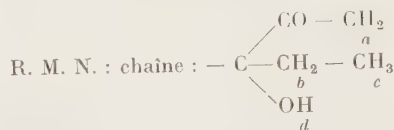


$\delta_a = 1,62$ (singulet) ; $\delta_b = 2,40$ (quadruplet à structure fine mal résolue, $J_{bc} = 7,35$) ; $\delta_c = 1,00$ (triplet dédoublé) ; $\delta_d = 4,21$ (singulet).

— (Furyl-2)-1 éthyl-1 propanol-1 one-2 : $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})-\text{COH}(\text{Et})-\text{CO}-\text{CH}_3$. $E_{15} = 101^\circ$, $n_D^{25,6} = 1,4761$.

Anal. : $C_9H_{12}O_3$, $M = 168,19$: Calc. p. 100 : C, 64,27 ; H, 7,19. — Tr. : C, 65,24 ; H, 7,63.

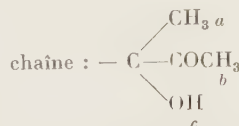
I. R. : $\nu_{OH} = 3\,448$ F ; $\nu_{CO} = 1\,715$ F ; $\nu_{cycle} = 3\,135$ tf, 3 115 f, 1 565 m, 1 499 m, (1 379) F, 1 224 m, 1 152 F, 1 066 m, 1 010 F, 907 m, 884 m, 813 m, 739 tF.



$\delta_a = 2,14$ (singulet) ; $\delta_b = 2,10$ (quadruplet à structure fine mal résolue, $J_{bc} = 7,4$) ; $\delta_c = 0,86$ (triplet à structure fine mal résolue) ; $\delta_d = 4,19$.

— *Phényl-1 méthyl-1 propanol-1 one-2* : $Ph-COH(CH_3)-CO-CH_3$ bien connue (4) obtenue en équilibre avec le cétole isomère conjugué par action du cuivre sur le glycol correspondant. Le spectre de R. M. N. a été obtenu par différence :

R. M. N. : cycle : $\delta \simeq 7,30$;



$\delta_a = 1,65$ (singulet) ; $\delta_b = 2,00$ (singulet) ; $\delta_c = 4,30$ (singulet).

— *Phényl-1 méthyl-1 butanol-1 one-2* : $Ph-COH(CH_3)-CO-Et$. $E_{16} = 135^\circ$ obtenue en équilibre avec les deux cétoles isomères de transposition cétole par action du cuivre sur le glycol correspondant. Le spectre de R. M. N. a été obtenu par différence. Le méthyle porté par le carbone tertiaire en particulier est caractéristique dans le mélange et permet le dosage : $\delta = 1,65$ (singulet). $\nu_{CO} = 1\,716\text{ cm}^{-1}$.

— *Phényl-1 éthyl-1 propanol-1 one-2* : $Ph-COH(Et)-CO-CH_3$. $E_{16} = 135^\circ$ en équilibre avec le cétole précédent et le cétole conjugué isomère. Le méthyle du groupement acétyle est caractéristique et permet le dosage : $\delta = 2,00$ (singulet). $\nu_{CO} = 1\,716\text{ cm}^{-1}$.

DESCRIPTION DES DICÉTONES- α $ArCOCOR$. — (*Furyl-2*)-1 glyoxal (C_4H_3O)CO.CHO déjà connu (17). $E_{20} = 88^\circ-90^\circ$. Liquide jaune fluide. Très hygroscopique, donne un hydrate (C_4H_3O)CO-CH(OH)₂ cristallisé, mais qui se transforme en glyoxal lorsqu'on essaie de le dessécher.

R. M. N. : glyoxal : $-CO-CHO^a$

$\delta_a = 9,38$ (singulet).

hydrate (dans D_2O) : $-CO-CH(OH)_2^a$

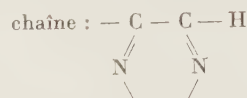
$\delta_a = 5,74$ (singulet) ; $\delta_b = 4,67$ (singulet, variable avec la dilution).

Quinoxaline : Une solution de 1,3 g (0,01 M) de furyl-glyoxal à 15 p. 100 d'hydrate, 1,1 g d'*o*-phénylènediamine (0,01 M) dans 50 cm³ d'éthanol absolu est portée à l'ébullition pendant 3 heures. Après une nuit de repos, on chasse la plus grande partie du solvant et ajoute de l'ammoniaque à 30 p. 100 jusqu'à précipitation. On laisse précipiter à froid, filtre et recristallise dans l'alcool aqueux à 50 p. 100. Aiguilles rose clair, $F = 101^\circ-102^\circ$.

R. M. N. : cycle furannique (système AMX).

$\delta_{H_3} = 7,27$ (quadruplet, $J_{34} = 3,5$, $J_{35} = 0,8$). $\delta_{H_4} = 6,61$ (quadruplet, $J_{45} = 1,75$) ; $\delta_{H_5} = 7,67$ (quadruplet).

Cycle benzénique (système ABCD) : les deux protons en ortho des atomes d'azote donnent un multiplet à $\delta_1 = 7,73$, les deux autres un multiplet à $\delta_2 = 8,04$



$\delta_{H_1} = 9,25$ (singulet).

— (*Furyl-2*)-1 propanedione-1,2 : (C_4H_3O)-CO-CO-CH₃ déjà connue (28). $E_{15} = 95^\circ$. Cristaux jaunes. $F = 54^\circ 5'-55^\circ 5'$. Préparée par oxydation du cétole par l'oxyde de bismuth (voir partie I (1)).

R. M. N. : chaîne : $\delta_{CH_3} = 2,43$ (singulet).

— (*Furyl-2*)-1 butanedione-1,2 (voir partie I (1)).

— (*Furyl-2*)-1 pentanedione-1,2 : (C_4H_3O)-CO-CO-Pr, liquide jaune. $E_{16} = 123^\circ$, $n_D^{22,2} = 1,5060$, $F = 18^\circ$. Préparée pure par oxydation par Bi_2O_3 d'un mélange de cétole et de dicétole.

Anal. : $C_9H_{10}O_3$, $M = 166,17$: Calc. p. 100 : C, 65,05 ; H, 6,07. — Tr. : C, 65,05 ; H, 6,11.

R. M. N. : chaîne : $-CO-CO-CH_2^a-CH_2^b-CH_3^c$

$\delta_a = 2,82$ (triplet dédoublé, $J_{ab} = 6,9$) ; $\delta_b = 1,70$ (sextuplet dédoublé) ; $\delta_c = 1,00$ (triplet dédoublé, $J_{bc} = 7,0$).

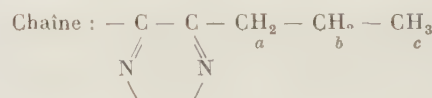
Quinoxaline : aiguilles blanc jaunâtre. $F = 38^\circ-39^\circ 5'$.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 11,76. — Tr. : N, 11,99.

R. M. N. : cycle furannique (système AMX).

$\delta_{H_3} = 7,22$ (quadruplet, $J_{34} = 1,8$, $J_{35} = 0,85$) ; $\delta_{H_4} = 6,52$ (quadruplet, $J_{45} = 3,5$) ; $\delta_{H_5} = 7,57$ (quadruplet).

Cycle benzénique (système ABCD) : $\delta_1 = 7,90$; $\delta_2 = 7,56$ (2 protons).

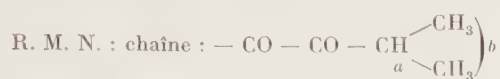


$\delta_a = 3,28$ (quadruplet $J_{ab} = 7$ et $5,8$); $\delta_b = 1,87$ (sextuplet complexe, $J_{bc} = 7,1$); $\delta_c = 1,05$ (triplet de triplets).

Semicarbazone : F = 157°5-159°5 après sublimation.

— (Furyl-2)-1 méthyl-3 butanedione-1,2 : (C_4H_8O) — CO — CO — *i*Pr, liquide jaune. $E_{16} = 113^\circ$, $n_D^{20,6} = 1,5013$.

Anal. : $C_9H_{10}O_3$, M = 166,47 : Calc. p. 100 : C, 65,05 ; H, 6,07. — Tr. : C, 65,30 ; H, 6,39.



$\delta_a = 3,45$ (heptuplet, $J_{ab} = 7,0$); $\delta_b = 1,13$ (doublet).

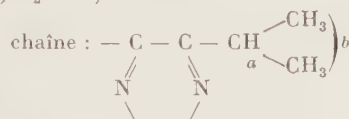
Quinoxaline : aiguilles blanches, F = 76°-76°5.

Anal. : $C_{15}H_{14}ON_2$, M = 238,28 : Calc. p. 100 : C, 75,60 ; H, 5,92. — Tr. : C, 75,11 ; H, 6,35.

R. M. N. : cycle furannique (système AMX).

$\delta_{H_3} = 7,22$ (quadruplet, $J_{34} = 3,5$, $J_{35} = 0,85$); $\delta_{H_4} = 6,53$ (quadruplet, $J_{45} = 1,75$); $\delta_{H_5} = 7,59$ (quadruplet).

Cycle benzénique (système ABCD) : $\delta_1 = 7,93$ (2 protons); $\delta_2 = 7,60$



$\delta_a = 4,01$ (heptuplet); $\delta_b = 1,41$ (doublet, $J_{ab} = 6,80$)

Phényl-1 glyoxal : PhCOCHO, déjà connu (16), liquide fluide, jaune. $E_{15} = 90$, très hygroscopique pour donner un hydrate stable PhCOCH(OH)₂.

R. M. N. : glyoxal : cycle benzénique : $\delta_1 = 8,09$; $\delta_2 = 7,48$

chaîne : $\delta_H = 8,76$ (singulet);

hydrate (D₂O) : cycle : $\delta_1 = 7,90$; $\delta_2 = 7,50$



$\delta_a = 6,00$ (singulet); $\delta_b = 4,53$ (singulet).

U. V. : glyoxal (hexane) : $\lambda = 238$ n. m. ($\epsilon = 8\,400$); $\lambda = 269$ n. m. ($\epsilon = 3\,800$); épaulement à $\lambda = 245$ n. m. ($\epsilon = 6\,900$); $\lambda = 423$ n. m. ($\epsilon = 22$).

Hydrate (H₂O) : $\lambda = 251$ n. m. ($\epsilon = 12\,500$), épaulement à $\lambda = 290$ n. m. ($\epsilon = 1\,600$).

Phényl-1 propanedione-1,2 : PhCOCOCH₃ bien connue (29) (30) (31). $E_{14} = 110^\circ$.

U. V. connu (27).

R. M. N. : cycle : $\delta_1 = 8,00$; $\delta_2 = 7,49$;

chaîne : $\delta_{CH_3} = 2,45$.

Phényl-1 butanediol-1,2 (voir partie I (1)).

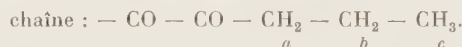
Phényl-1 pentanedione-1,2 : PhCOCOPr. $E_{10} = 123^\circ$, $n_D^{21,9} = 1,5178$.

Anal. : $C_{11}H_{12}O_2$, M = 176,21 : Calc. p. 100 : C, 74,97 ; H, 6,86. — Tr. : C, 74,93 ; H, 6,94.

I. R. : $\nu_{CO} = 1\,710$ F et $1\,672$ F.

U. V. (hexane) : $\lambda = 257,5$ n. m., $\epsilon = 9\,000$; $\lambda = 402$ n. m., $\epsilon = 27$.

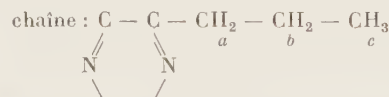
R. M. N. : cycle : $\delta_1 = 7,45$; $\delta_2 = 7,89$;



$\delta_a = 2,77$ (triplet dédoublé, $J_{ab} = 6,8$); $\delta_b = 1,65$ (sextuplet de triplets, $J_{bc} = 7,1$); $\delta_c = 0,97$ (triplet avec structure fine).

Quinoxaline : huile ne cristallisant pas.

R. M. N. : cycles benzéniques : $\delta_1 = 7,98$ (2 protons); $\delta_2 = 7,49$ (7 protons);



$\delta_a = 2,96$ (quadruplet, $J_{ab} = 7,0$ et $5,8$); $\delta_b = 1,75$ (sextuplet complexe); $\delta_c = 0,93$ (triplet, $J_{bc} = 7,1$).

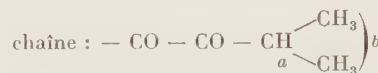
Phényl-1 méthyl-3 butanedione-1,2 : PhCOCOCH(CH₃)₂ liquide. $E_{16} = 125^\circ$, $n_D^{25} = 1,5121$ connue (31).

Anal. : $C_{11}H_{12}O_2$, M = 176,21 : Calc. p. 100 : C, 74,97 ; H, 6,86. — Tr. : C, 74,82 ; H, 7,09.

I. R. : $\nu_{CO} = 1\,710$ F et $1\,652$.

U. V. (hexane) : $\lambda = 256,5$ n. m., $\epsilon = 9\,500$; $\lambda = 401$ n. m., $\epsilon = 33$.

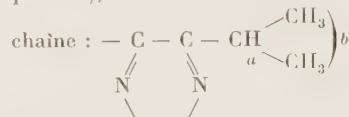
R. M. N. : cycle : $\delta_1 = 7,48$; $\delta_2 = 7,89$;



$\delta_a = 3,30$ (heptuplet dédoublé, $J_{ab} = 7,1$); $\delta_b = 1,16$ (doublet).

Quinoxaline : aiguilles blanches, F = 99°-100°.

R. M. N. : cycles benzéniques : $\delta_1 = 8,00$ (2 protons); $\delta_2 = 7,49$ (7 protons);



$\delta_a = 3,51$ (heptuplet, $J_{ab} = 6,75$); $\delta_b = 1,31$ (doublet).

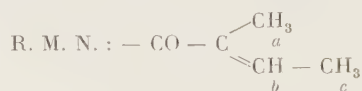
DESCRIPTION DES CÉTONES. — Les cétones ArCOR avec R saturé ou éthylénique sont toutes pour la plupart bien connues (29) (22). Leurs spectres ne présentent aucune particularité et permettent une identification

R'
|
Ar — CH — CO — R (R' = H ou

CH_3 ou Et, R = radical saturé) sont bien connues pour Ar = phényl (29) ou Ar = (furyl-2)- (2). Leurs spectres ont été identifiés avec ceux d'échantillons analysés.

Nous rappelons pour la commodité dans les tableaux XI et XII suivants les spectres de R. M. N. de ces composés, en complétant au passage les données manquant dans la littérature. En ce qui concerne les cétones conjuguées pour la plupart très connues, seule la description des composés $\text{Ar} - \text{CO} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_3$ présente un intérêt.

(Furyl-2)-1 méthyl-2 butène-2 one-1 : $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}) - \text{CO} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_3$. Cette cétone n'a pu être isolée à l'état pur, car il est impossible de la séparer, par distillation, du cétole $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}) - \text{CO} - \text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2$. En purifiant ce dernier par chromatographie préparative, on obtient un mélange enrichi en la cétone (60 p. 100) et qui pourrait au besoin la fournir alors pure, ce que nous n'avons pu faire, faute de matière.



δ_a et $\delta_c = 1,88$ (massif complexe $\text{A}_3\text{B}_3\text{X}$ où on dis-

tingue des couplages J_{ab} de 0,75 et 1,1 Hz, ce qui indique la présence d'isomères cis et trans, $J_{bc} \simeq 7$); $\delta_b = 6,75$. Ce spectre est confirmé par sa ressemblance avec celui du dérivé benzénique correspondant.

Le traitement du mélange de cétole et cétone par KBH_4 fournit à côté du glycol attendu ($\text{E}_{13} = 130^\circ$), l'alcool $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}) - \text{CHOH} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_3$ séparable par distillation ($\text{E}_{13} = 107^\circ\text{-}108^\circ$).

I. R. : $\nu_{\text{OH}} = 3\,356\text{ m}$; $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1\,664\text{ f}$.



$\delta_a = 1,55$ (singulet); $\delta_b = 5,55$ (quadruplet, $J_{bc} = 7$); $\delta_c = 1,60$ (doublet de quadruplets avec $J = 0,8$); $\delta_d = 4,95$; $\delta_e = 3,25$ (bosse s'affinant à $\delta = 3,32$ en présence d'acide).

Enfin, dans le mélange résultant de l'hydrogénation du système cétole-cétone par le charbon palladié à 5 p. 100, on retrouve en R. M. N. les pics caractéristiques de la cétone saturée $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}) - \text{CO} - \text{CH}(\text{CH}_3)\text{Et}$ obtenue pure à partir de la transformation du glycol $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}) - \text{CHOH} - \text{COH}(\text{CH}_3)\text{Et}$ sur cuivre réduit.

TABLEAU XI

Cétones $\text{Ar} \text{CH} \begin{array}{l} \text{R}' \\ a \\ \text{COR} \end{array}$: 1) Ar = (furyl-2)

$\nu_{\text{CO}} = 1\,715 \text{ à } 1\,720\text{ cm}^{-1}$.

R'	R	δ_a	δ_b	δ_c	δ_d	Constantes de couplage	Eb°
H a	CH_3 b	3,60 singulet	2,06 singulet				$\text{E}_{14} = 79-80$
H a	$\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (*) b c	3,60 singulet	2,37 quadruplet	0,96 triplet		$J_{bc} = 7,3$	$\text{E}_{10} = 81-82$
H a	$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (*) b c d	3,57 singulet	2,34 triplet	1,54 sextuplet	0,88 triplet	$J_{bc} = 6,7$ $J_{cd} = 7,0$	$\text{E}_{10} = 92-93$
H a	$\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ b \\ \text{CH}_3 \end{array}$ c (*)	3,66 singulet	2,63 heptuplet	1,06 doublet		$J_{bc} = 6,85$	$\text{E}_{16} = 94-96$
CH_3 c	CH_3 b	3,68 quadruplet	1,99 singulet	1,36 doublet		$J_{ac} = 7,1$	$\text{E}_{10} = 70-71$
CH_3 d	$\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (*) b c	3,76 quadruplet	2,39 quadruplet	0,96 triplet	1,35 doublet	$J_{ad} = 7,3$ $J_{tc} = 7,4$	$\text{E}_{17} = 82-86$
$\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ c d	CH_3 b	3,55 triplet	1,99 singulet	1,85 partiellement caché	0,86 triplet	$J_{ac} = 7,1$ $J_{cd} = 7,5$	$\text{E}_{17} = 82-86$ } mélange
H a	$\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ b \\ \text{CH}_2 \end{array}$ (*) c d	3,95 singulet	1,86 massif	5,77 quadruplet dédoublé	6,00 quadruplet	$J_{bc} = 1,5$ (cis) $J_{bd} = 0,9$ (trans) $J_{cd} = 0,55$	$\text{E}_{18} = 99 - 100$

(*) En accord avec (2).

TABLEAU XII

2) Ar = phényl

 $\nu_{CO} = 1715 \text{ à } 1720 \text{ cm}^{-1}$.

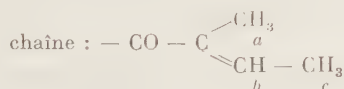
R'	R	δ_a	δ_b	δ_c	δ_d	δ_{cycle}	Constantes de couplage	E _b ^o
H _a	CH ₃ _b	3,54 singulet	2,02 singulet			7,10 singulet		E ₁₅ = 99-100
H _a	CH ₂ _b — CH ₃ _c	3,50 singulet	2,27 quadruplet	0,90 triplet		7,10 singulet	J _{bc} = 7,2	E ₁₀ = 104-105
H _a	CH ₃ _b — CH ₂ _c — CH ₃ _d	3,52 singulet	2,30 triplet	1,48 sextuplet	0,82 triplet	7,12 singulet	J _{ac} = 6,8 J _{cd} = 7,2	E ₁₀ = 114-115
H _a	CH _b — CH ₃ _c	3,61 singulet	2,62 heptuplet	1,02 doublet		7,16 singulet	J _{bc} = 6,8	E ₁₀ = 113-114
CH ₃ _c	CH ₃ _b	3,65 quadruplet	1,95 singulet	1,33 doublet		7,11 singulet	J _{ac} = 6,9	E ₁₀ = 95-98
CH ₃ _d	CH ₂ _b — CH ₃ _c	3,65 quadruplet	2,29 quadruplet	0,96 triplet	1,35 doublet	7,16 singulet	J _{ad} = 6,8 J _{bc} = 7,2	E ₁₀ = 104-107
CH ₂ — CH ₂ _c _d	CH ₃ _b	3,39 triplet	1,97 singulet	1,73 partiellement caché	0,85 triplet	7,20 singulet	J _{ac} = 7,4 J _{cd} = 7	E ₁₀ = 100-105

mélange

Phényl-1 méthyl-2 butène-2 one-1 : Ph — CO — C(CH₃)
= CH — CH₃. E₁₀ = 122°, $n_D^{24} = 1,5462$, obtenue pratiquement pure par distillation avec une colonne à bande tournante de 50 plateaux théoriques.

I. R. : $\nu_{CO} = 1\ 640$ F ; $\nu_{C=C}$ et $\nu_{CH} = (3\ 049)$ et $3\ 031$ f, $1\ 590$ f, $1\ 570$ et $1\ 441$ m, 880 f, 782 f, 700 F.

R. M. N. : cycle benzénique : $\delta = 7,38$ (massif ABCDE complexe);



$\delta_a = 1,90$ (singulet); $\delta_b = 6,28$ (quadruplet, $J_{bc} = 7,25$); $\delta_c = 1,87$ (doublet de quadruplets, $J = 1$).

— Dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge, F = 164°5-165°5.

IDENTIFICATION DES HYDROCARBURES ÉTHYLÉNIQUES : Ar — CH = CR(R'). — Ces corps sont bien connus (22) (32) et sont obtenus beaucoup plus commodément par déshydratation des alcools Ar — CHO — CH(R)R'. Nous donnons seulement dans le tableau XIII suivant les spectres de R. M. N. des composés furanniques obtenus (mélange des isomères cis et trans) après avoir vérifié leur pureté (I. R. et chromatographie en phase gazeuse).

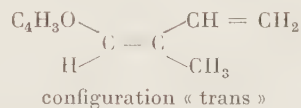
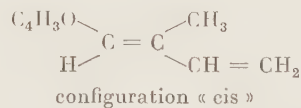
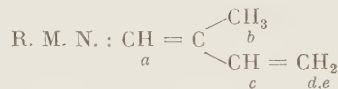
DESCRIPTION DES HYDROCARBURES DIÉNIQUES

Ar — CH = C(CH₃)CH = CH₂.

— (Furyl-2)-1 méthyl-2 butadiène-1,3. E₁₃ = 74°-75°, $n_D^{21,4} = 1,5760$.

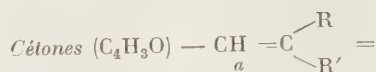
Anal. : C₉H₁₀O, M = 134,17 : Calc. p. 100 : C, 80,56; H, 7,51. — Tr. : C, 80,35; H, 7,43.

La chromatographie en phase gazeuse (silicone SE 30, 170°) montre qu'il s'agit de deux isomères en quantités égales. La distillation conduit à des mélanges enrichis permettant l'attribution des raies en R. M. N. Appelons trans l'isomère pour lequel le noyau furannique et le méthyle sont en trans.



δ_a = trans = 6,10; δ_a cis = 6,25; δ_b trans = 1,95 ($J_{ab} = 1,3$); δ_b cis = 2,07 ($J_{ab} = 0,95$); δ_c trans = 7,45 ($J_{ac} = 0,75$, $J_{cd} = 10,9$, $J_{ce} = 17,7$); δ_c cis = 6,45 ($J_{cd} + J_{ce} = 29$); $\delta_{e,d}$ trans = 5,35; $\delta_{e,d}$ cis = 5,15.

TABLEAU XIII



R	R'	δ_a	δ_b	δ_c	δ_d	δ_e	Couplages
H <i>b</i>	$\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ <i>c</i> <i>d</i>	vers 6,0	cis : 5,48 trans vers 6,0	2,22 massif	1,04 2 triplets		$J_{cd} = 7,3$
H <i>b</i>	$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ <i>c</i> <i>d</i> <i>e</i>	vers 6,0	cis 5,50 trans vers 6,0	2,25 massif	1,52 massif	0,97 2 triplets	$J_{cd} = 7,0$ $J_{de} = 6,8$
H <i>b</i>	$\text{CH} \begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{pmatrix} d$ <i>c</i>	vers 6,0	cis 5,38 trans 5,95	2,36 massif	1,07 2 doublets		$J_{cd} = 6,7$
CH ₃ <i>b</i>	CH ₃ <i>c</i>	vers 6,0	1,88 trans/Ha; doublet	1,98 cis/Ha; doublet			$J_{ab} < J_{ac}$
CH ₃ <i>b</i>	$\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ <i>c</i> <i>d</i>	vers 6,0	1,96 trans/Ha 1,84 cis/Ha doublets	2,33 2 quadruplets	1,07 2 triplets		$J_{ab} \text{ cis} = 1,5$ $J_{ab} \text{ trans} = 0,8$ $J_{cd} = 7,4$

Système enchevêtré
avec les pics furanniques
quand R = H

On remarque que si une liaison éthylénique conjuguée avec le cycle furannique a un effet donneur net, le système diène, lui, n'a pas d'effet pratiquement (tableau VII).

Le produit le plus retenu en chromatographie gazeuse sur silicone est l'isomère cis. La séparation des deux isomères est possible par chromatographie préparative.

I. R. (mélange en quantités égales des deux isomères) : $\nu_{c=c} = 3\,090$ m, $1\,812$ f, $1\,689$ m, $1\,672$ m, $1\,603$ F, 906 tF, 864 m ; $\nu_{\text{cycle}} = (3\,125)$ f, $3\,106$ m, $1\,563$ f, $1\,488$ F, $1\,379$ f, $1\,236$ m, $1\,149$ F, $1\,084$ m, $1\,016$ tF, 926 m, 886 m, 798 F, 733 tF.

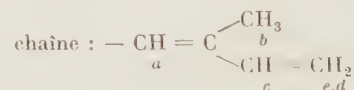
U. V. (mélange en quantités égales des deux isomères) : hexane : $\lambda = 209$ n. m., $\epsilon = 9\,300$; $\lambda = 295$ n. m., $\epsilon = 24\,500$; $\lambda = 307$ n. m., $\epsilon = 20\,200$.

Hydrogénation : Phydrogénolyse du cycle furannique est aisée en présence de nickel de Raney actif et conduit à un mélange complexe. L'hydrogénation du mélange en quantités égales des deux isomères dans l'alcool à 96° en présence d'un nickel de Raney peu actif et d'un peu d'ammoniaque concentrée, donne un mélange des deux isomères du (furyl-2)-1 méthyl-2 butène-1 (50 p. 100 d'isomère où le cycle et le méthyl sont en cis, 35 p. 100 en trans, le reste, soit 15 p. 100 étant du (furyl-2)-1 méthyl-2 butane) si l'hydrogénation est

arrêtée quand il s'est fixé la quantité théorique d'hydrogène pour une double liaison (essai sur 3 g d'hydrocarbure dans 30 cm^3 d'alcool). L'hydrogénation, en présence de charbon palladié à 5 p. 100 et dans l'éther de pétrole, de 2,7 g de carbure consomme $1\,020\text{ cm}^3$ d'hydrogène en 20 heures (théorie 950 cm^3 pour 2 doubles liaisons) et on récupère 2,1 g de (furyl-2)-1 méthyl-2 butane.

Phényl-1 méthyl-2 butadiène-1,3 : $E_{15} = 96^\circ\text{--}97^\circ$, $n_D^{22,5} = 1,5881$.

R. M. N. : cycle benzénique : $\delta = 7,18$ (doublet, séparation 1,8 Hz);



Il semble qu'il n'y ait que l'isomère trans. $\delta_b = 1,95$ (triplet $J_{ab} \simeq J_{tc} \simeq 1,45$).

Les protons a, b, c, d, e forment un système ABCDX₃ complexe : $\delta_a = 6,42$ (massif) ; $\delta_c = 6,44$ (multiplet) ; $\delta_{d,e} = 5,12$ (multiplet où on distingue $J_{de} = 1,65$).

I. R. : $3\,077$ f, $3\,049$ f, $1\,063$ m, $1\,486$ m, $1\,435$ m, 896 F, 862 f, 745 F, 696 F.

U. V. (hexane) : $\lambda = 267$ n. m., $\epsilon = 18\,800$.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ann. Chim., t. 3, 1968, n° 1, p. 67-79.
2. G. DANA. — *Thèse Paris*, 1966.
3. R. LUFT et J. BASSO. — *Bull. Soc. Chim.*, 1966, 968 et *C. R. Acad. Sc.*, 1966, 263 C, 126.
4. I. ELPHIMOFF-FELKIN et M. VERRIER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1967, 1047, 1052.
P. COLLARD, I. ELPHIMOFF-FELKIN et M. VERRIER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 51.
5. J. NEWHAM et R. L. BURWELL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 1179.
6. Y. PASCAL, J. P. MORIZUR et J. WIEMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1965, 2211.
7. R. J. ABRAHAM et H. J. BERNSTEIN. — *Canad. J. Chem.*, 1961, 39, 216.
8. N. S. BOWMAN, D. E. RICE et B. R. SWITZER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 86, 4477.
T. S. SORENSEN. — *Canad. J. Chem.*, 1967, 45, 1585.
9. S. V. ANANTAKRISHNAN et S. SOUNDARARAJAN. — *Proc. Indian Acad. Sc.*, 1964, 49 A, 366.
Z. I. YOSHIDA et E. ASAWA. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 4019.
10. A. E. GILLAM et E. S. STERN. — *An introduction to electronic absorption spectroscopy in organic chemistry*, Edward Arnold Pub. Ltd., London, 1960.
11. S. RODMAR, S. FORSEN, B. GESTBLOM, S. GRONOWITZ et R. A. HOFFMAN. — *Acta Chem. Scand.*, 1965, 19, 485.
12. A. L. MNDZOIAN. — *Syntheses of heterocyclic compounds*, Bureau Inc. New York, Chapman Hall Ltd., London, 1959, vol. 2, p. 12.
13. L. C. KING et G. K. OSTRUM. — *J. Org. Chem.*, 1964, 29, 3459.
14. KOHLER. — *Am. Chem. J.*, 1909, 41, 417.
M. MICHMAN, Y. HALPERN et S. PATAI. — *J. Chem. Soc. B*, 1967, 93.
15. T. POSTERNAK, E. A. C. LUCKEN et A. SZENTE. — *Helv. Chim. Acta*, 1967, 50, 326.
16. H. A. RILEY et A. R. GRAY. — *Org. Syntheses*, Coll., 1942, vol. II, p. 509.
17. F. KIPNIS et J. ORNFELT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 3948.
18. V. GRIGNARD, G. DUPONT et R. LOCQUIN. — *Traité de Chimie Organique*, Masson, 1948, t. VI.
19. G. DANA, J. CHUCHE et M. MONOT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1967, 3308.
20. Y. NAVES. — *Helv. Chim. Acta*, 1967, 50, 319.
21. D. G. HOLLAND et E. D. AMSTUTZ. — *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1964, 83, 1047.
BURGER et HARNEST. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, 65, 2832.
KNOTT. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 1656.
22. A. P. DUNLOP et F. N. PETERS. — *The Furans*, Reinhold Publ. Co., New York, 1953.
23. E. BERREBY. — *Thèse de 3^e Cycle*, Paris, 1967.
24. ALLCOCKS, KIPNIS, ORNFELT et ALLEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 3949.
KIPNIS, SOLOWAY et ORNFELT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 142.
25. VARGHA et GÖNCZY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 2738.
R. E. MILLER et S. M. CANTOR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 5236.
26. G. GUILLOT et P. RUMPF. — *C. R. Acad. Sc.*, 1967, 264 C, 1985.
27. N. J. LEONARD et coll. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 2997 ; 1950, 72, 484, 5388 ; 1955, 77, 5078.
C. SANDRIS et G. OURISSON. — *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 25, 350 et 1956, 23, 958.
T. R. EVANS et P. A. LEERMAKERS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 4380.
28. COSGROVE, DANIELS, WHITEHEAD et GOULDEN. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 4821.
M. STOLL, M. WINTER, F. GAUTSCHI, I. FLAMENT et B. WILLHALM. — *Helv. Chim. Acta*, 1967, 50, 628.
29. V. GRIGNARD, G. DUPONT et R. LOCQUIN. — *Traité de Chimie Organique*, Masson, 1950, t. VII.
30. COLLET. — *Bull. Soc. Chim.*, 1897, 17, 77.
H. W. COLES, R. H. F. MANSKE et T. B. JOHNSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 2269.
J. WIEMANN et G. LAUDE. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, 226, 345.
31. W. D. EMMONS et J. P. FREEMAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 4415.
32. V. GRIGNARD, G. DUPONT et R. LOCQUIN. — *Traité de Chimie Organique*, Masson, 1949, t. IV.
33. Calcul sur I. B. M. 1130 avec un programme établi par N. Thoai.
34. S. GRONOWITZ, G. SÖRLIN, B. GESTBLOM et R. A. HOFFMANN. — *Arkiv för Kemi*, 1963, 19, 483.
R. J. ABRAHAM et H. J. BERNSTEIN. — *J. Canad. Chem.*, 1961, 39, 905.

LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE STRUCTURALE, FACULTÉ DES SCIENCES
9, quai Saint Bernard, Bât. F, Paris V^e

TRANSFORMATIONS SUR PALLADIUM DE GLYCOLS FURANNIQUES OU BENZÉNIQUES Ar—CHOH—COH(R)R' A SUBSTITUANT R ÉTHYLÉNIQUE

Par

YVES LOUIS PASCAL (*)

RÉSUMÉ

Seuls les glycols possédant une double liaison éthylénique adsorbable en α d'un groupement alcool primaire sont transformés, principalement en cétoles α -aromatiques à chaîne saturée. La discussion des résultats permet de confirmer un mécanisme que nous avons proposé pour la déshydrogénation et l'hydrogénolyse des glycols- α .

La transformation sur cuivre réduit des glycols Ar—CHOH—COH(R)R' où Ar- est le groupement (furyl-2)- ou phényl-, R' un groupement éthylénique et R est H ou CH₃ n'est pas sélective et conduit à différents composés (1). Il peut donc être intéressant de trouver un catalyseur plus sélectif.

Dans le groupe I b, l'argent réduit ne conduit à aucun résultat. Dans le groupe VIII, le fer réduit donne presque exclusivement du craquage (environ 10 p. 100 à 200° sous 15 mm Hg), le cobalt réduit n'a pratiquement aucune action. Le nickel réduit (obtenu par décomposition en atmosphère d'hydrogène d'oxyde ou formiate ou acétate) ne conduit, à 200° sous 15 mm Hg, qu'à des rendements globaux en produits transformés assez bas (inférieurs à 10 p. 100).

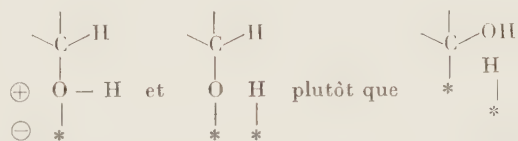
La distillation lente sur du nickel de Raney n'améliore pas les rendements (2). La distillation lente de 50 g de phényl-vinylglycol sur 50 cm³ d'une solution de complexe aminé (obtenue en saturant une solution d'ammoniaque 30 p. 100 par du carbonate de nickel ce qui donne une solution à 2,2 g de nickel pour 100 cm³) sous 15 mm Hg donne principalement de la dicétone PhCOCOEt (3,5 p. 100) à côté des cétoles (0,5 p. 100) (1).

ABSTRACT

The only glycols with an adsorbable ethylenic double bond in α -position of a primary alcoholic group are transformed, the obtained compounds are mainly α -aromatic ketols with a saturated radical. The results discussion allows to confirm a mechanism we have proposed for the dehydrogenation and the hydrogenolysis of the α -glycols.

Or il est bien connu que le nickel adsorbe fortement les espèces superficielles, d'où il s'ensuit une neutralisation rapide de son activité si ces espèces ne sont pas chassées par des composés encore plus adsorbables et réagissant avec les premières pour conduire à des molécules qui se désorberont (cas de l'hydrogénation par exemple).

Un catalyseur mixte de cuivre et nickel réduits déposés sur oxyde de chrome favorise la formation des cétoles (1). Ce fait est en accord avec le mécanisme que nous avons proposé, le nickel fixant solidement les hydrogènes adsorbés, ce qui limite l'hydrogénolyse et favorise la déshydrogénation des glycols. D'autre part, le nickel adsorbe — outre les liaisons éthyléniques — les groupements >CHOH par l'hétéro-atome plutôt que par le carbone, conduisant à des espèces adsorbées du type



(*) Ce travail constitue le mémoire principal de thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, soutenue le 10 novembre 1967 par M. Y. L. Pascal, devant la commission d'examen (M. WIEMANN, pré-

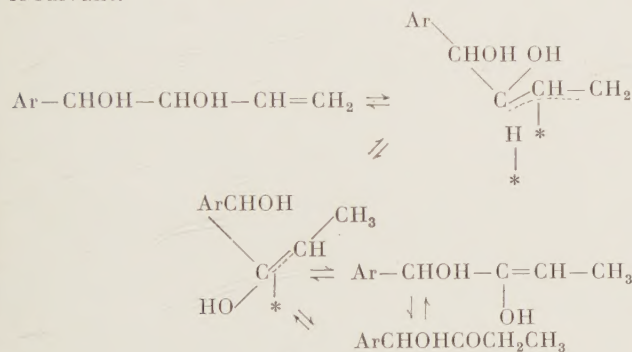
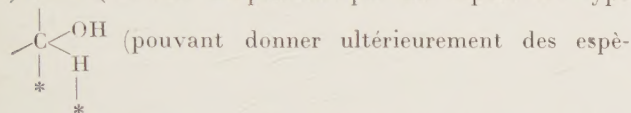
sident ; MM. NORMANT, MAITTE, examinateurs) à la Faculté des Sciences de Paris.

N° de dépôt au C.N.R.S., AO 1827.

Si les conditions ci-dessus (pression, masse de catalyseur, température du réacteur ne sont pas respectées les rendements diminuent sensiblement.

Les glycols non éthyléniques $\text{ArCHOH}-\text{CHOH}-\text{R}''$ ne sont pas transformés. La liaison éthylénique est donc indispensable. On remarque l'absence de cétones, la faible proportion de dicétone- α , la forte proportion de cétole $\text{ArCHOHCO R}''$ dans le cas où $\text{Ar} = (\text{furyl-2})$. Lorsque $\text{Ar} = \text{phényl-}$, on obtient le mélange habituel des cétoles isomères, car l'isomérisation ultérieure est beaucoup plus facile. Mais il existe des catalyseurs au palladium convenablement préparés (4) qui conduisent dans le cas des glycols benzéniques exclusivement au cétole non conjugué avec un excellent rendement.

Ces résultats permettent de supposer un mécanisme analogue à celui proposé pour le cuivre réduit, mais avec des particularités. La présence de la liaison éthylénique apparaît comme indispensable, celle d'un cycle aromatique ne suffisant pas dans le cas du palladium. L'adsorption des groupes $>\text{CHOH}$ en α des liaisons $>\text{C}=\text{C}<$ se fait uniquement par des espèces de type



En ce qui concerne la dicétone, l'explication déjà proposée (1) pour le cuivre réduit, reste valable.

CONCLUSION GÉNÉRALE. — Nous avons réalisé la transformation de glycols α -aromatiques et à groupements éthyléniques ou saturés sur cuivre réduit et palladium, dans des conditions éliminant les phénomènes thermiques secondaires (craquage, déshydratation, cyclisations, transposition de Cope...). L'étude des paramètres expérimentaux et des produits obtenus a permis de proposer un mécanisme possible. D'autre part, les composés furanniques obtenus présentent des intérêts en synthèse et leur exploitation est en cours (5); quelques-uns ont été aperçus dans certains aromes et certaines fumées. Leur préparation par les méthodes décrites ci-dessus s'avère bien plus aisée que par les méthodes classiques quand celles-ci sont applicables compte tenu de la fragilité du noyau furannique vis-à-vis des conditions un peu dures (oxydation, pH, température...)

Le mécanisme proposé a servi de départ à des recherches en cours, permettant des réactions spécifiques et l'obtention de nouveaux produits pour des séries de glycols autres que benzéniques et furanniques.

Les études spectroscopiques des séries de composés furanniques ont permis de préciser les raies caractéristiques en I. R. et des particularités des spectres de R. M. N. des protons du cycle.

BIBLIOGRAPHIE

1. Partie I, *Ann. Chimie*, t. 3, 1968, 67-79; partie II, *Ann. Chimie*, t. 3, 1968, 245-275.
2. J. WIEMANN et G. LAUDE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 676.
3. S. MITSUI, Y. SENDA et H. SAITO. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1966, 39, 694.
4. Y. PASCAL et A. MARBACH, à paraître.
5. M. VILLADARY. — Thèse de 3^e cycle, Paris, 1965.
J. WIEMANN, N. VINOT et M. VILLADARY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1965, 3476.
N. VINOT et J. PINSON, *C.R. Acad. Sci.*, 1966, 263 c. 608, 1156.

